



Karina Guinard

Licenciada em Geografia

PIRÓLISE DE RESÍDUOS DE DESMANTELAMENTO DE VEÍCULOS

Produção de combustíveis líquidos

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Energia e Bioenergia

Orientador: Doutora Paula Costa

Co-orientador: Doutora Maria Margarida Gonçalves

Júri:

Presidente: Profª Doutora Ana Luísa Almaça da Cruz Fernando

Arguente: Doutor João Cândido Barbosa Morais

Vogal: Profª Doutora Paula Alexandra da Conceição Costa

Vogal: Profª Doutora Maria Margarida Boavida Pontes Gonçalves



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2012

Pirólise de Resíduos de Desmantelamento de Veículos - Produção de combustíveis líquidos

© Karina Guinard

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Universidade Nova de Lisboa

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa tem o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Professora Doutora Paula Costa, pela orientação, apoio e compreensão durante a realização do trabalho, por todo o tempo dedicado, auxílio prestado e ensinamentos passados.

Agradeço à Professora Doutora Margarida Gonçalves, pela co-orientação prestada e acompanhamento dedicado. Pelo tempo disponibilizado e atenção que deu a este trabalho.

Agradeço à Professora Doutora Benilde Mendes e ao Professor Doutor Nuno Lapa, pela oportunidade de realizar este mestrado, por todo apoio dado ao longo desses dois anos e meio, sempre presentes na vida dos seus alunos.

Agradeço também aos meus professores do mestrado em Energia e Bio-energia, que muito me ensinaram e, forma sempre muito prestativos.

Ao João Pelica do DCTB (FCT) e ao Pedro Branco UEZ (LNEG), pelo apoio fundamental durante a realização dos ensaios experimentais, paciência e ajuda prestada nos momentos de dificuldade.

A todos os meus colegas do MEBE, que ajudaram a tornar esse período vivido em Portugal ainda mais agradável. E em especial ao André Henriques, por toda ajuda, companheirismo, paciência e alegrias partilhadas.

Agradeço à minha família, pai, mãe e irmã, sempre fundamentais na minha caminhada rumo aos meus objectivos.

RESUMO

Os resíduos provenientes de veículos em fim de vida (VFV) vem aumentando em todo o mundo e, com eles, surgem dificuldades relacionados ao descarte. Uma fracção de 75% do peso total dos veículos, tais como metais, vidros e baterias são reciclados ou reutilizados nos países da União Europeia. A parcela de 25% restante passa pelo processo de trituração sendo denominada *auto shredder residue* (ASR). Esse resíduo tem como principal destino os aterros sanitários porém, a Directiva 2000/53/CE dos VFV estabeleceu metas de redução para 5% do peso do veículo a ser depositado em aterro até 2015.

O objectivo do actual trabalho foi a produção de combustíveis líquidos para transportes, a partir do ASR, a fim de reduzir a sua deposição em aterros, bem com diminuir a dependência de produtos derivados de petróleo. Para isto, foi utilizada a pirólise, uma conversão termoquímica de produção de energia e aproveitamento dos recursos. Além do ASR, recorreu-se a outro resíduo proveniente dos VFV, os pára-choques, cujo processo de pirólise já havia sido estudado anteriormente, apresentando resultados positivos.

A pirólise foi realizada utilizando uma razão de 2:1 (duas partes de pára-choques para uma parte de ASR), sob pressão de 0,21 MPa. Os parâmetros estudados foram a variação do tempo de residência do material no interior do reactor (10, 30, 60 e 90 minutos), à temperatura de 400°C e, a variação da temperatura da reacção (400, 420 e 440°C), com tempo de residência de 30 minutos. Os produtos líquidos obtidos nos ensaios foram destilados de modo fraccionado, gerando uma fracção mais leve, com pontos de ebulição próximos aos da gasolina e, uma fracção pesada, com pontos de ebulição próximos aos do *diesel* mineral. A seguir estas fracções foram analisadas por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID).

Como resultado deste trabalho, foi possível verificar, que com o aumento da temperatura e dos tempos de residência, houve uma quebra das moléculas (*cracking*). No entanto, em tempos de residência muito longos, os resultados obtidos parecem indicar que as reacções de *cracking* deram lugar às reacções de recombinação. O ensaio realizado à 400°C/60' apresentou o maior rendimento líquido e também uma fracção leve caracterizada pela maior presença de hidrocarbonetos entre C6-C9. Este resultado possui características bastante próximas às verificadas na gasolina mineral.

Palavras-chave: *Auto Shredder Residue* (ASR), pirólise, temperatura de reacção, tempo de residência, hidrocarbonetos, combustível líquido.

ABSTRACT

The waste from End Life Vehicles (ELV) is increasing worldwide and with it, difficulties arise concerning to the disposal of these. A fraction of 75% of the total weight of the vehicle, such as metals, glass and batteries are recycled or reused in the European Union countries. The remaining part of 25% goes through a milling process and is called auto shredder residue (ASR). This waste has the landfills as the main destination, however, Directive 2000/53/EC of the ELVs set reduction targets of 5% of the vehicle weight to be landfilled by 2015.

The aim of the current study was to produce transport liquid fuels from ASR, in order to reduce the percentage that goes to landfills, as well as reduce reliance on petroleum products. For this, it was used the pyrolysis, a thermochemical conversion of energy production and utilization of resources. In addition to the ASR, resorted to another residue from the ELV, the bumpers, whose pyrolysis process had been studied previously, with positive results.

The pyrolysis was performed using a 2:1 ratio (bumpers two parts to one part ASR) under pressure of 0.21 MPa. The parameters studied were the residence time of the material within the reactor (10, 30, 60 and 90 minutes) and the reaction temperature (400, 420 and 440°C). The liquid products were distilled in small fractions, generating a lighter fraction with boiling points close to those of gasoline, and a heavy fraction, with points close to mineral diesel. Following, these fractions were analyzed by gas chromatography with flame ionization detection (GC-FID).

As a result of this study, it was possible to verify that increasing temperature and residence time favored cracking reaction. However, at very long residence times, the cracking reactions have given rise to recombination reactions. The test carried out at 400°C / 60' presented the best liquid performance, and also a light fraction characterized by the presence of higher hydrocarbons from C6-C9. This result has characteristics very close to mineral gasoline.

Keywords: Auto Shredder Residue (ASR), pyrolysis, reaction temperature, reaction time, hydrocarbon, liquid fuel.

ÍNDICE

1. INTRODUÇÃO	1
2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO	3
2.1 Enquadramento dos VFV na Legislação Portuguesa	3
2.2 Produção de energia proveniente de fontes renováveis	6
2.2.1 Valorização térmica	6
2.3 Valorcar	7
3. A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL.....	9
3.1 Veículos em fim de vida	11
3.2 “AUTO SHREDDER RESIDUES” OU “FLUFF”	14
3.2.1 Características do ASR	15
3.2.2 Destinos do ASR.....	16
3.3 Pára-choques.....	18
4. PROCESSO DE PIRÓLISE.....	19
4.1 Pirólise de ASR.....	20
4.2 Pirólise de PP-EPDM	25
5. PARTE EXPERIMENTAL.....	29
5.1 MATERIAIS UTILIZADOS	29
5.1.1 Características do ASR	29
5.1.2 Características do PP-EPDM	29
5.2 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL.....	31
5.3 MÉTODO EXPERIMENTAL – ENSAIOS DE PIRÓLISE	33
5.4 METODOLOGIA DE ENSAIO	34
Procedimentos da pirólise:	34
5.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS	35
5.5.1 PRODUTOS GASOSOS	35
5.5.1.1 Volume do gás	35
5.5.1.2 Massa volúmica do gás	35
5.5.1.3 Rendimento dos produtos gasosos.....	36

5.5.2	PRODUTOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS	37
5.5.2.1	Extracção sólido - líquido	37
5.5.2.2	Rendimento dos produtos líquidos e sólidos.....	38
5.5.2.3	Fraccionamento da fase líquida por destilação	38
5.5.2.4	Caracterização da fase líquida por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID)	40
6.	APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
6.1	CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	43
6.2	BALANÇO MÁSSICO AO REATOR.....	45
6.3	RENDIMENTOS DOS PRODUTOS	46
6.3.1	VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA	46
6.3.2	VARIAÇÃO DA TEMPERATURA.....	47
6.4	ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS.....	49
6.4.1	MASSA VOLÚMICA DOS GASES	49
6.5	ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS	50
6.5.1	RENDIMENTOS DA DESTILAÇÃO.....	50
6.5.1.1	Rendimento dos produtos com destilação fraccionada	50
6.5.2	ANÁLISE DA FASE LÍQUIDA POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID)	52
6.5.2.1	Fracção leve	55
6.5.2.2	Fracção pesada	59
7.	CONCLUSÃO	61
8.	BIBLIOGRAFIA	65
9.	ANEXOS	69
9.1	Anexo 1: Perfis de variação de pressão e temperatura durante os ensaios experimentais	69
9.2	Anexo 2: Exemplos de análise cromatográfica por GC-FID	71

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 3.1: Produção Mundial de veículos, em veículos comerciais e carros, entre os anos de 2001 e 2011.....	9
Figura 3.2: Evolução dos dez maiores produtores mundiais de veículos entre os anos de 2001 e 2011.....	10
Figura 3.3: Veículos ligeiros importados e produzidos em Portugal entre os anos de 2005 e 2011.	10
Figura 3.4: Taxas de Valorização e Reciclagem de VFV em Portugal e na Europa entre os anos 2006 e 2010	12
Figura 3.5: Quantidade de VFV geridos pela Valorcar em número de veículos e toneladas nos anos de 2006 a 2011.	13
Figura 3.6: Destinos dos VFV geridos pela Valorcar por taxas de reutilização/reciclagem, valorização energética e eliminação em aterros, entre os anos de 2005 e 2011.....	14
Figura 3.7: Toneladas de ASR gerados na UE entre os anos de 2006 e 2010	15
Figura 3.8: Destinos dos ASR na Europa, por taxas de valorização energética, reciclagem e eliminação em aterros, entre os anos de 2006 e 2010.....	16
Figura 3.9: Destinos dos ASR em Portugal, por taxas de valorização energética e eliminação em aterros, entre os anos de 2006 e 2010.....	17
Figura 5.1: Imagem do reactor utilizado no estudo e indicação de alguns componentes.	32
Figura 6.1: Curva típica de variação da temperatura e da pressão no interior na autoclave	44
Figura 6.2: Rendimentos associados à variação dos tempos de residência.....	46
Figura 6.3: Rendimentos associados à variação da temperatura	47
Figura 6.4: Rendimento da destilação fraccionada em função do tempo de residência ...	51
Figura 6.5: Rendimento da destilação fraccionada em função da temperatura de reacção.	51
Figura 6.6: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das fracções leves (<i>headspace</i>) na análise por GC-FID.	55
Figura 6.7: Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das fracções leves (<i>headspace</i>) na análise por GC-FID	56
Figura 6.8: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das fracções leves por GC- na análise FID	57

Figura 6.9: Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das fracções leves na análise por GC-FID.....	58
Figura 6.10: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das fracções pesadas por na análise GC-FID.....	59
Figura 6.11:Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das fracções pesadas na análise por GC-FID	60
Figura 9.1: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/10'	69
Figura 9.2: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/30'	69
Figura 9.3: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/90'	70
Figura 9.4: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 440°C/30'	70
Figura 9.5: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 420°C/30'	71
Figura 9.6: Análise cromatográfica da fracção leve (<i>headspace</i>) do ensaio 400°/60'	71
Figura 9.7: Análise cromatográfica da fracção leve do ensaio 400°/60'	72
Figura 9.8: Análise cromatográfica da fracção pesada do ensaio 400°/60'	72

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 5.1: Metodologia utilizada na análise imediata do PP-EPDM.	30
Tabela 5.2: Resultado da análise imediata do PP-EPDM	30
Tabela 5.3: Metodologia utilizada na análise elementar do PP-EPDM.....	31
Tabela 5.4: Resultado da análise elementar do PP-EPDM	31
Tabela 5.5: resoluções e precisões da pressão, da temperatura e da velocidade da agitação.....	33
Tabela 5.6: Variação do tempo de residência	33
Tabela 5.7: Variação da temperatura de ensaio.....	33
Tabela 5.8: Condições utilizadas no GC-FID	41
Tabela 6.1: Temperaturas médias reais, pressão média no tempo de reacção e velocidade de aquecimento verificadas nos ensaios efectuados	43
Tabela 6.2: Massa dos produtos obtidos e erro de fecho associado.	45
Tabela 6.3: Rendimentos obtidos nos ensaios à 400°C e com tempos de residência de 10 minutos para PP-EPDM e 30 minutos para ASR e mistura	49
Tabela 6.4: Massa volúmica dos produtos gasosos obtidos das reacções de pirólise.....	49
Tabela 6.5: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções leves, em forma de vapor (<i>headspace</i>).....	53
Tabela 6.6: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções leves.	53
Tabela 6.7: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções pesadas.....	54

LISTA DE SIGLAS

ASR – *Automobile shredder residue*

CDR – Combustíveis Derivados de Resíduos

DCM – Diclorometano

DL – Decreto-Lei

EPDM – Terpolímero de Etileno-Propileno-dieno

EPM – Co-polímero de Etileno-Propileno

ETP – Elastómero Termoplástico Poliolefinicos

EUA – Estados Unidos da América

FID – Detector de Ionização de Chama

GC-MS – Cromatografia Gasosa com Espectroscopia de Massa

HC – Hidrocarbonetos

ITP – Injector de Temperatura Programada

LER – Lista Europeia de Resíduos

OCDE – Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico

PC – Pirólise Convencional

PCS – Poder Calorífico Superior

PE – Polietileno

PERSU II – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos

PIFAVFV – Programa de Incentivo ao Abate de Veículos em Fim de Vida

PP – Polipropileno

PP-EPMD – Compósito de Polipropileno com borracha de Etileno-Propileno-dieno

PR – Pirólise Rápida

SIGVFV – Sistema Integrado de Gestão de Veículos em Fim de Vida

THF – Tetrahidrofurano

UE – União Europeia

VFV – Veículos em Fim de Vida

LISTA DE UNIDADES

% – Percentagem

°C – Grau Celsius

°C/min – Grau Celsius por minuto

µl – Microlitro

cm – Centímetro

F1 – Fracção leve de destilação

F2 – Fracção pesada de destilação

g – Grama

Kg/m³ – Quilograma por metro cúbico

KPa – Kilopascal

L – Litro

LQ – Limite quantificável

m³ – Metro cúbico

m_{extraída} – Massa extraída

m_{liq} – Massa líquida

m_{sol} – Massa sólida

min ou ' – Minuto

MJ/Kg – Megajoule por quilograma

mL – Mililitro

m/m – Massa por massa

mmHg – Milímetros de Mercúrio

n.º – Número

ton/ano – Tonelada por ano

$V_{\text{gás}}$ – Volume de gás

1. INTRODUÇÃO

O crescimento da população aliado ao aumento do consumo de energia, torna necessária a diversificação das fontes de energia utilizadas, no sentido de minimizar os actuais problemas de abastecimento, assim como os problemas ambientais e políticos associados à utilização, quase que exclusiva, dos combustíveis fósseis.

A quantidade de resíduos produzidos tem aumentado ao longo dos anos. O termo “resíduo” sugere que é um material sem interesse e indesejado, no entanto, é possível a sua reutilização, reciclagem ou conversão energética, o que o torna um recurso com valor económico ou uma matéria-prima para a indústria.

Na União Europeia, 75% (em peso) de um veículo em fim de vida (VFV) é reciclado ou reutilizado. Os restantes 25% são triturados, dando origem a um material bastante heterogéneo conhecido como *automobile shredder residue* (ASR), que tem como principal destino os aterros.

O presente trabalho surge no âmbito do estudo de novas alternativas às energias provenientes de fontes fósseis, nomeadamente, o uso de resíduos provenientes da trituração dos veículos para a produção de energia, na forma de combustíveis líquidos.

No actual trabalho foi utilizada a pirólise, uma conversão termoquímica de produção de energia e aproveitamento dos recursos, no tratamento deste resíduo. O objectivo deste trabalho foi a produção de combustíveis líquidos a partir do ASR, a fim de reduzir a sua deposição em aterro, bem com diminuir a dependência aos produtos derivados de petróleo.

Estudos anteriores de pirólise de ASR apresentaram rendimentos de sólidos elevados. Com o intuito de aumentar o rendimento líquido, recorreu-se aos pára-choques, outro resíduo proveniente dos VFV, cujo processo de pirólise já havia sido estudado anteriormente, com a obtenção de uma parcela substancial de líquidos nos seus produtos. Apesar dos pára-choques terem como principal destino a reciclagem, os bons resultados obtido na pirólise, e a possibilidade de encontrar um destino para o ASR, justificaram a escolha deste material para aumentar a produtividade líquida na pirólise de ASR.

O presente trabalho consiste na pirólise da mistura desses dois resíduos, após trituração de ambos, numa proporção mássica de 2:1 (duas partes de pára-choques para uma parte de ASR) com o intuito de se aproveitar o produto líquido gerado pelo pára-choques durante o processo para uma distribuição mais uniforme do calor no interior do reactor.

A seguir à introdução, que expõe a motivação que levou ao estudo, o segundo capítulo apresenta o enquadramento legislativo referente aos VFV, aos aterros sanitários e à produção de energia a partir de fontes renováveis.

No terceiro capítulo é abordada a indústria automóvel, sendo feita uma exposição de valores estatísticos de produção de veículos, quantidades e destinos de VFV. Neste capítulo é também feita a caracterização dos materiais que foram utilizados no presente estudo, nomeadamente, ASR e resíduos de pára-choques.

O quarto capítulo é dedicado a uma revisão bibliográfica dos estudos de pirólise já realizados tanto para ASR, como para os resíduos de pára-choques. Os seus resultados serão abordados no capítulo 6 (Apresentação e Discussão dos Resultados), de forma a identificar, por uma relação directa, as influências exercidas por cada material na mistura aqui realizada.

O quinto capítulo apresenta a metodologia utilizada, tal como a caracterização dos materiais, a instalação experimental e os parâmetros estudados. Também aborda a forma como os ensaios foram realizados e expõe os cálculos realizados para quantificar, analisar e caracterizar os produtos obtidos.

O capítulo seis é a apresentação dos resultados obtidos a partir dos métodos descritos no capítulo cinco, assim como a discussão dos mesmos, tendo em consideração os trabalhos similares anteriormente realizados.

O capítulo sete apresenta as conclusões obtidas a partir deste estudo, assim como propostas para estudos posteriores.

2. ENQUADRAMENTO LEGISLATIVO

A preocupação com as quantidades cada vez maiores de resíduos levou a União Europeia (UE) a publicar uma série de directivas comunitárias, tendo em vista a protecção do ambiente e da saúde pública, a partir da promoção da separação do resíduo na origem, da sua valorização e eliminação adequada [1].

Um VFV é considerado um fluxo específico de resíduo devido a sua perigosidade, uma vez que contém uma série de produtos e materiais, dos quais alguns nocivos à saúde e ao ambiente, sendo, na Lista Europeia de Resíduos (LER), classificados com o código 16 01 04* [2].

A Directiva n.º 2000/53/CE, relativa aos VFV, publicada pela EU em 18 de Setembro, tem como principais objectivos prevenir a formação deste resíduo, limitar a utilização de substâncias perigosas, tais como mercúrio, cádmio, chumbo e crómio hexavalente, garantir que o *design* e produção dos veículos facilitem a sua reutilização e reciclagem e também a integração de materiais reciclados nos veículos novos. Foram igualmente determinadas aos Estados Membros metas de reutilização, reciclagem e valorização dos VFV e seus componentes, para 2006 e 2015 [1,3].

2.1 Enquadramento dos VFV na Legislação Portuguesa

A integração de Portugal na UE ditou que a maior parte da legislação nacional em matéria de resíduos fosse influenciada pela legislação comunitária [4].

Decreto-Lei n.º 64/2008 (Republicação no DL n.º 196/2003)

O Decreto-Lei (DL) n.º 196/2003, de 23 de Agosto transpõe a Directiva n.º 2000/53/CE, relativa aos VFV, estabelecendo o regime jurídico da gestão de veículos e de VFV, enquadrando os Decretos-Leis n.º 292-A/2000 e 292-B/2000, relativos ao incentivo fiscal ao abate de veículos ligeiros em fim de vida e às regras e procedimentos a seguir na emissão de certificados de destruição qualificada de VFV, respectivamente. Posteriormente, em 8 de Abril, o Decreto-Lei n.º 64/2008 veio republicar o DL n.º 196/2003 [5,6].

Este Decreto-Lei estipula as metas de reutilização, reciclagem e valorização que deverão ser assegurados por todos os operadores envolvidos no ciclo de vida dos veículos [1].

- Até 1 de Janeiro de 2006 deve ser garantido pelos operadores que [5,6]:
 - Para veículos produzidos até 1980, exclusive:
 - A reutilização e a valorização de todos os VFV aumentem para um mínimo de 75 % em peso, em média, por veículo e por ano;
 - A reutilização e a reciclagem de todos os VFV aumentem para um mínimo de 70 % em peso, em média, por veículo e por ano;
 - Para veículos produzidos a partir de 1980:
 - A reutilização e a valorização de todos os VFV aumentem para um mínimo de 85 % em peso, em média, por veículo e por ano;
 - A reutilização e a reciclagem de todos os VFV aumentem para um mínimo de 80 % em peso, em média, por veículo e por ano.
- Até 1 de Janeiro de 2015 deve ser garantido pelos operadores que:
 - A reutilização e a valorização de todos os VFV aumentem para um mínimo de 95 % em peso, em média, por veículo e por ano;
 - A reutilização e a reciclagem de todos os VFV aumentem para um mínimo de 85 % em peso, em média, por veículo e por ano.

Decreto-Lei n.º 73/2011 (Republicação do DL n.º 178/2006)

O regime geral da gestão de resíduos, Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, foi alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho, o qual estabelece o regime jurídico a que fica sujeita a gestão de VFV e seus componentes e materiais [7,8].

Alguns conceitos chave são clarificados, como as definições de resíduo, prevenção, reutilização, tratamento e reciclagem e a distinção entre os conceitos de valorização e eliminação de resíduos, com base numa diferença efectiva em termos de impacto ambiental. Também esclarece a diferença entre fileira de resíduos e fluxo de resíduos. Desta forma tem-se [7,8]:

- Resíduos - quaisquer substâncias ou objectos de que o detentor se desfaz ou tem a intenção ou a obrigação de se desfazer;
- Prevenção - a adopção de medidas antes de uma substância, material ou produto assumir a natureza de resíduo, destinadas a reduzir:
 - A quantidade de resíduos produzidos, designadamente através da reutilização de produtos ou do prolongamento do seu tempo de vida;
 - Os impactos adversos ao ambiente e à saúde humana resultantes dos resíduos produzidos;
 - O teor de substâncias nocivas presentes nos materiais e nos produtos;
- Reutilização - qualquer operação mediante a qual os produtos ou componentes que não sejam resíduos são utilizados novamente para o mesmo fim para que foram concebidos;
- Tratamento - qualquer operação de valorização ou de eliminação de resíduos, incluindo a preparação prévia à valorização ou eliminação;

- Reciclagem - qualquer operação de valorização, incluindo o reprocessamento de materiais orgânicos, através da qual os materiais constituintes dos resíduos são novamente transformados em produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins mas que não inclui a valorização energética nem o reprocessamento em materiais que devam ser utilizados como combustível ou em operações de enchimento;
- Valorização - qualquer operação, cujo resultado principal seja a transformação dos resíduos de modo a servirem um fim útil, substituindo outros materiais que, caso contrário, teriam sido utilizados para um fim específico;
- Eliminação - qualquer operação que não seja de valorização, ainda que se verifique como consequência secundária a recuperação de substâncias ou de energia;
- Fileira de resíduos - o tipo de material constituinte dos resíduos, nomeadamente fileira dos vidros, fileira dos plásticos, fileira dos metais, fileira da matéria orgânica ou fileira do papel e cartão;
- Fluxo específico de resíduos - a categoria de resíduos cuja proveniência é transversal às várias origens ou sectores de actividade, sujeitos a uma gestão específica;

O DL n.º 178/2006 aborda os princípios gerais da gestão de resíduos, sendo estes [8]:

- Princípio da protecção da saúde humana e do ambiente: evitar e reduzir os riscos para a saúde humana e para o ambiente.
- Princípio da auto-suficiência e da proximidade: as operações de tratamento devem obedecer a critérios de proximidade em que o local de descarte e tratamento estão a distâncias reduzidas.
- Princípio da responsabilidade pela gestão: cabe ao produtor inicial dos resíduos. Em caso de impossibilidade, esta recai sobre o seu detentor.
- Princípio da hierarquia dos resíduos:
 - 1º. Prevenção e redução;
 - 2º. Preparação para a reutilização;
 - 3º. Reciclagem;
 - 4º. Outros tipos de valorização;
 - 5º. Eliminação.

Prevê-se que os fluxos específicos de resíduos podem se afastar desta hierarquia sempre que justificável por razões de exequibilidade técnica, viabilidade económica e protecção ambiental.

- Princípio da responsabilidade do cidadão: comportamentos de carácter preventivo e de práticas que facilitem a reutilização e a valorização.

- Princípio da regulação da gestão de resíduos: são proibidos o abandono de resíduos, a incineração de resíduos no mar e a sua injeção no solo, a queima a céu aberto, bem como a descarga de resíduos em locais não licenciados para realização de tratamento de resíduos.
- Princípio da equivalência: o regime económico e financeiro das actividades de gestão visa a compensação dos custos sociais e ambientais que o produtor gera.
- Princípio da responsabilidade alargada do produtor: atribui ao produtor a responsabilidade pelos impactos ambientais e pela produção de resíduos decorrentes do processo produtivo e da posterior utilização dos respectivos produtos, bem como da sua gestão quando atingem o final de vida. Esta responsabilidade pode ser assumida a título individual ou transferida para um sistema integrado.

2.2 Produção de energia proveniente de fontes renováveis

A UE, de forma a reduzir a sua dependência em petróleo e gás de países terceiros e as emissões de gases com efeito de estufa, publicou, em 23 de Abril de 2009, a Directiva n.º 2009/28/CE (Directiva das Energias Renováveis), como forma a promover a utilização de energia proveniente de fontes renováveis [9].

A directiva estabelece objectivos, em que cada Estado-Membro deve assegurar uma quota de pelo menos 20% de energia proveniente de fontes renováveis no consumo final bruto de energia e de 10% do consumo final de energia nos transportes, até 2020 [9].

2.2.1 Valorização térmica

Desde alguns anos, sob a pressão da Comunidade Europeia, através da Directiva n.º 2000/53/CE que impõe a realização de metas específicas de reciclagem e recuperação em períodos de tempo fixos, diferentes formas possíveis de valorização de ASR têm sido investigadas, sempre voltadas para a recuperação de materiais (por exemplo, em concretos de cimento), e para recuperação de energia, como a co-combustão em cimenteiras, pirólise, e/ou gaseificação [2, 10, 11].

Segundo o projecto das directivas europeias, os Estados-Membros deveriam, até 2006, reduzir para apenas 15% do peso do veículo o volume a ser descartado em aterros e, em 2015, esta redução será para 5%. O projecto de directiva prevê que mais 10% pode ser incinerado [10].

Em Portugal, o PERSU II (Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos), instrumento que faz uma revisão estratégica do PERSU para o período de 2007 a 2016, faz uma forte aposta na promoção do encaminhamento de combustível derivado de resíduo (CDR) para unidades de combustão pré-existent, a título de combustível alternativo. Para o efeito, prevê-se a construção de unidades de

preparação de CDR e combustível sólido recuperado e estabelece-se um plano para o desenvolvimento de especificações técnicas para este tipo de combustível [3].

O Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro, estabeleceu os princípios e as normas reguladoras da gestão dos resíduos, com vista à protecção da saúde humana e do ambiente. Das várias e comumente denominadas “soluções de fim-de-linha” para um adequado tratamento dos resíduos, perfilam-se a incineração e a co-incineração, as quais devem ser efectuadas, sempre que possível, com o máximo de aproveitamento energético que a respectiva actividade sustente [12].

O Decreto-Lei n.º 85/2005 estabelece o regime a que fica sujeita a incineração e a co-incineração de resíduos, com o objectivo de prevenir ou, tanto quanto possível, reduzir ao mínimo os seus efeitos negativos no ambiente, em especial a poluição resultante das emissões para a atmosfera, para o solo e para as águas superficiais e subterrâneas, bem como os riscos para a saúde humana, transpondo para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2000/76/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 4 de Dezembro, relativa à incineração de resíduos [13].

Neste contexto, tornou-se possível otimizar a gestão e, conseqüentemente, o aproveitamento dos resíduos gerados a partir dos veículos em fim de vida. A legislação referente à gestão dos resíduos, nomeadamente dos fluxos específicos, juntamente com os enquadramentos em matéria de energias renováveis e valorização térmica, vieram possibilitar o uso destes resíduos na obtenção de energia.

2.3 Valorcar

Com a aprovação do PERSU em 1997, resultaram acções para que Portugal desse os primeiros passos fundamentais na concretização de uma política de resíduos. Foi estabelecido como meta o encerramento de todas as lixeiras do país e foram construídas numerosas infra-estruturas de valorização e eliminação de resíduos. O PERSU abriu ainda caminho para as sociedades gestoras de fluxos específicos de resíduos [1].

Os fabricantes ou importadores nacionais que colocam no mercado veículos abrangidos pela Directiva n.º 2000/53/CE optaram por um sistema integrando. Surgiu assim, em 2003, a Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida, entidade responsável pelo funcionamento do Sistema Integrado de Gestão de Veículos em Fim de Vida (SIGVFV). O principal objectivo da Valorcar é contribuir para que os objectivos nacionais de gestão de VFV sejam alcançados, e a sua missão passa pela resposta aos desafios da legislação comunitária e nacional sobre gestão de VFV (Directiva n.º 2000/53/CE e Decreto-Lei n.º 196/2003). Esta sociedade gestora organiza a gestão, recepção, tratamento e a valorização dos VFV e dos seus componentes e materiais, promovendo a melhoria do desempenho ambiental, económico e social da sua gestão em Portugal [1,14,15].

3. A INDÚSTRIA AUTOMÓVEL

Em 2011 a população mundial alcançou a marca de 7 mil milhões de habitantes, um crescimento de 155% em relação a 1980, quando este número girava em torno dos 4,5 mil milhões [16].

Neste mesmo período a produção de veículos cresceu 210%, passando de 38 milhões em 1980 para 80 milhões em média em 2011. A Figura 3.1 apresenta a evolução desta produção nos últimos dez anos. Nos anos de 2008 e 2009 pode ser verificada uma redução na produção, reflexo da crise económica [17].

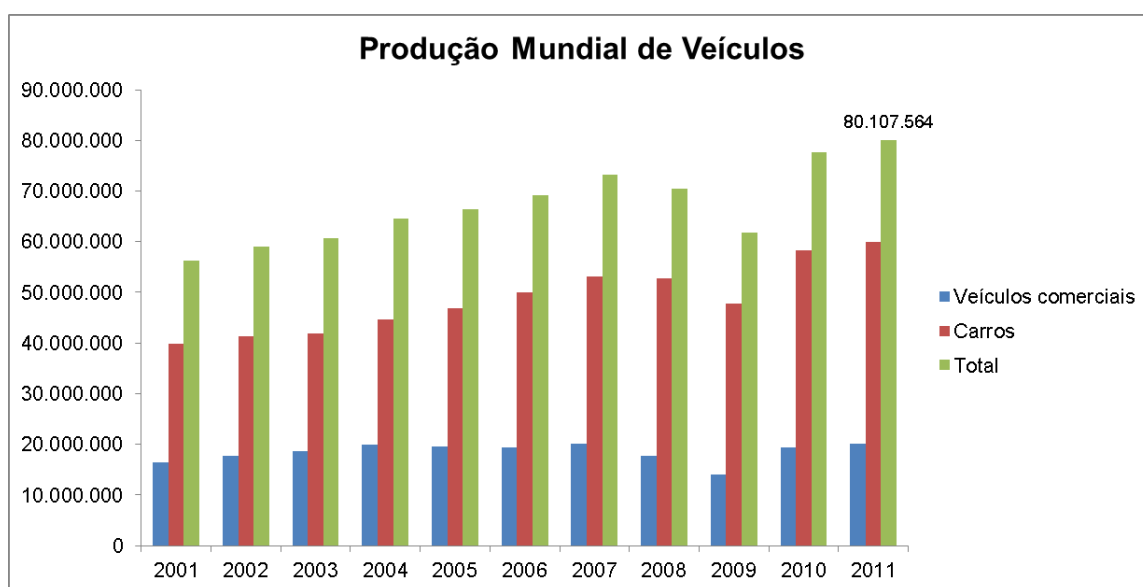


Figura 3.1: Produção Mundial de veículos, em veículos comerciais e carros, entre os anos de 2001 e 2011 (adaptado de [17]).

Os maiores produtores, até 2008, eram Estados Unidos da América (EUA) e Japão, mas a crise económica levou a uma considerável redução na produção por parte destes. Já a China, que vinha aumentando gradualmente a sua produção desde 2001, duplicou-a entre 2008 e 2010, resultado do crescimento económico deste país com o consequente aumento da classe média, principal consumidora deste produto. Na Figura 3.2 é possível verificar essa dinâmica na evolução dos dez maiores produtores de veículos nos últimos dez anos.

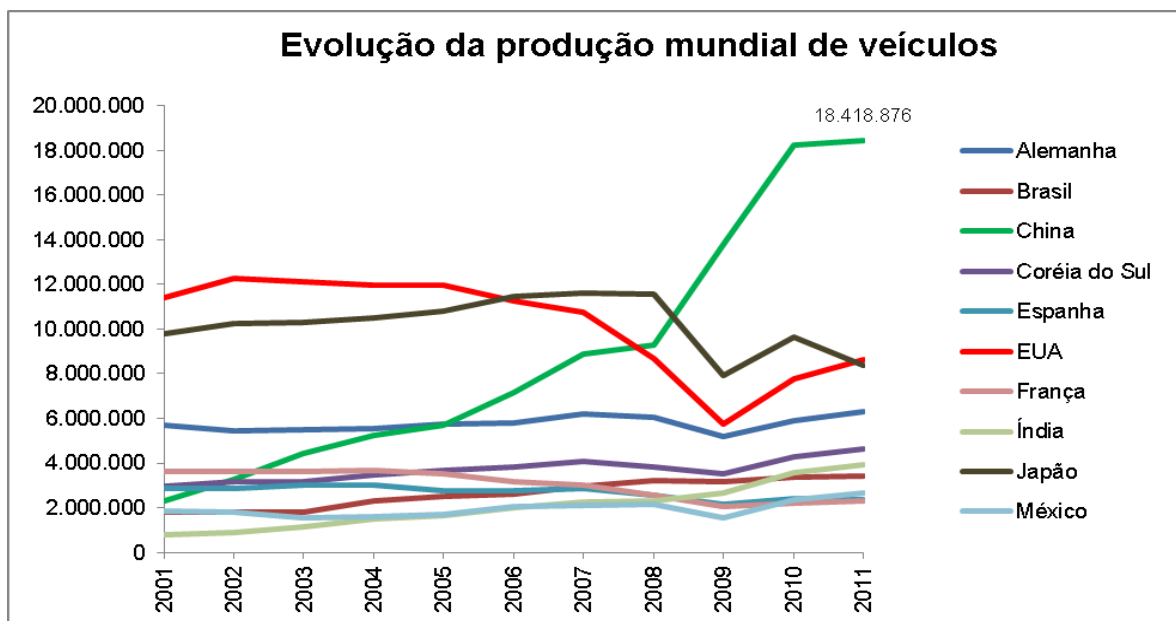


Figura 3.2: Evolução dos dez maiores produtores mundiais de veículos entre os anos de 2001 e 2011 (adaptado de [17]).

A indústria automóvel apresentou um crescimento de 58 milhões de unidades nos últimos 20 anos [18]. A Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) projectou um crescimento de 32% de 1997 até 2020 [10].

Em Portugal, conforme a Figura 3.3, a produção e a importação de veículos ligeiros manteve-se mais ou menos constante entre 2005 e 2008, sofrendo grandes reduções em 2009 e 2011 devido à crise económica.

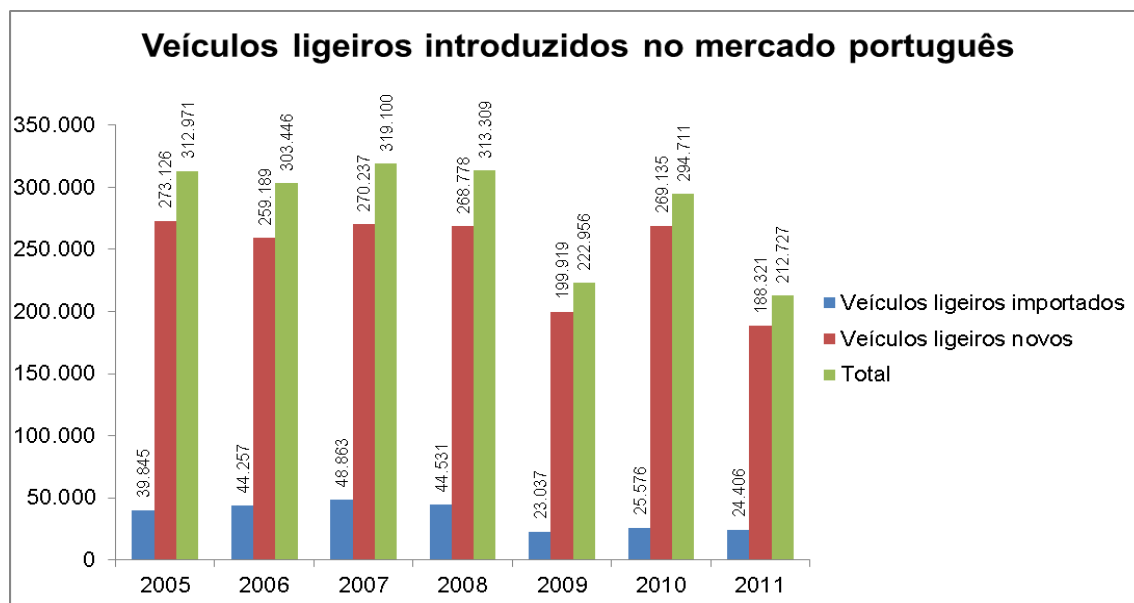


Figura 3.3: Veículos ligeiros importados e produzidos em Portugal entre os anos de 2005 e 2011 [15].

Com o aumento da população mundial, a expansão da China e seu mercado e o consequente aumento na produção e utilização de carros em todo o mundo, é importante considerar o impacto ambiental gerado em todas as fases do ciclo de vida de um veículo. O consumo de recursos para a produção do veículo, as emissões para o ar e geração de resíduos durante a sua produção e montagem, a energia (combustível) consumida e as emissões de gases de efeito de estufa e poluentes (como por exemplo o CO₂, dióxido de azoto e partículas) durante o seu uso e, a geração de resíduos e liberação de substâncias perigosas quando o carro torna-se um VFV [19].

Neste contexto, a fim de reduzir o impacto gerado e alcançar uma maior sustentabilidade, todas as fases do ciclo de vida devem ser abordadas, evitando-se assim que a falta de atenção em uma fase conduza a um aumento no impacto de uma próxima fase [19]. A utilização de materiais recicláveis na produção, a utilização de combustíveis menos poluentes e a concepção de carros mais leves são algumas das medidas que vêm sendo tomadas. Esta última medida se dá com a incorporação de plásticos para substituir materiais ferrosos. Porém, os metais ferrosos são mais facilmente reciclados do que os plásticos, criando um novo desafio quando o veículo chega ao fim de sua vida.

3.1 Veículos em fim de vida

Após seu período de vida útil, os veículos com capacidade até nove passageiros e os camiões usados para transportar mercadorias até um peso máximo de 3,5 toneladas, são classificados como VFV [20].

Os proprietários ou detentores de um VFV são responsáveis pelo seu encaminhamento para um centro de recepção ou para um operador de desmantelamento.

Os VFV são considerados resíduos perigosos devido à presença de substâncias tóxicas, entre elas, os metais pesados – cádmio, crómio (VI), chumbo e mercúrio. Destes quatro resíduos perigosos, a UE já conseguiu eliminar totalmente o cádmio e o crómio e reduziu as quantidades de mercúrio para valores quase insignificantes na fabricação de veículos. Na ausência de uma técnica alternativa para a soldadura, o chumbo continua a ser utilizado [21].

As crescentes quantidades de veículos a serem introduzidas no mercado e, consequentemente, de VFV, assim como o teor de perigosidade deste resíduo, levam a uma preocupação cada vez maior com o impacto ambiental gerado. As projecções estatísticas para a Europa revelam um aumento no número de VFV de 8 milhões em 1996 para quase 11 milhões em o ano de 2015 [10].

A principal componente de um veículo, em percentagem de peso, corresponde aos metais ferrosos (68%), materiais facilmente recicláveis e rentáveis, embora nos últimos anos se tenha verificado uma redução desta percentagem devido à substituição por materiais mais leves, como o

plástico, estratégia que visa a redução dos consumos de combustível. Esta alteração resultou numa redução dos resíduos provenientes dos VFV que vão para a reciclagem [1].

Através da Figura 3.4 é possível relacionar as taxas médias de reciclagem e valorização dos VFV na Europa, com as taxas obtidas em Portugal.

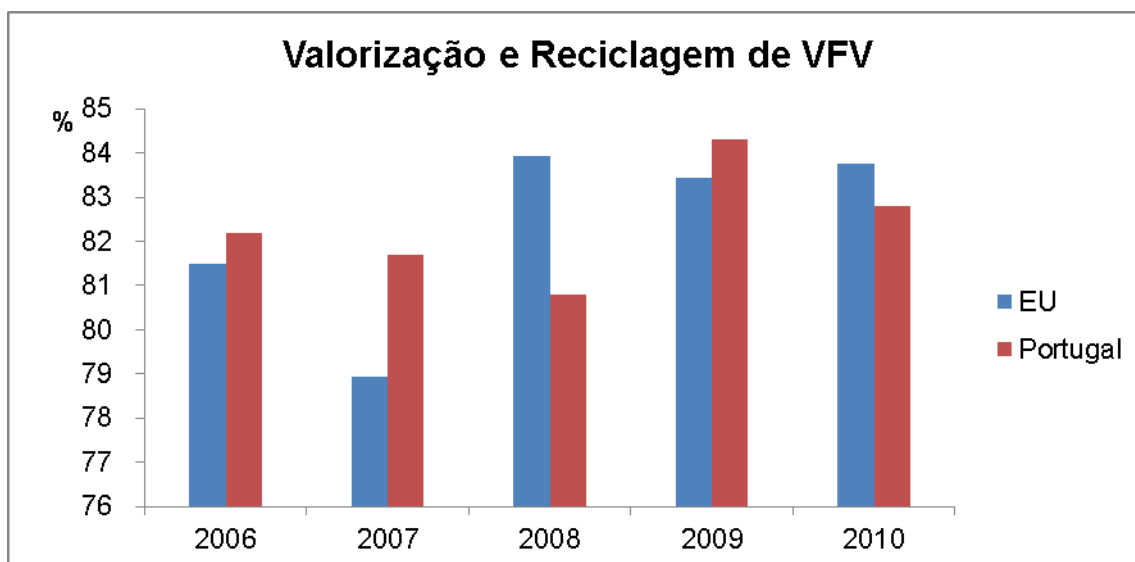


Figura 3.4: Taxas de Valorização e Reciclagem de VFV em Portugal e na Europa entre os anos 2006 e 2010 (adaptado de [20]).

A Valorcar, responsável pela gestão dos VFV em Portugal, no seu primeiro ano completo de actividades (2006), geriu pouco mais de 20 mil VFV, colocando o país no décimo lugar em reutilização e valorização de VFV entre os 27 países-membros. A partir de 2008, conforme se verifica na Figura 3.5, as quantidades de VFV geridos pela Valocar sofreram uma pequena redução, provavelmente relacionada com a conjuntura económica e com a quebra dos índices de confiança dos consumidores, que passaram a conservar os veículos por mais tempo. Em 2011 a queda foi ainda maior, justificada pela extinção do Programa de Incentivo Fiscal ao Abate de VFV (PIFAVFV), que representava 30% dos veículos entregues para abate [21].

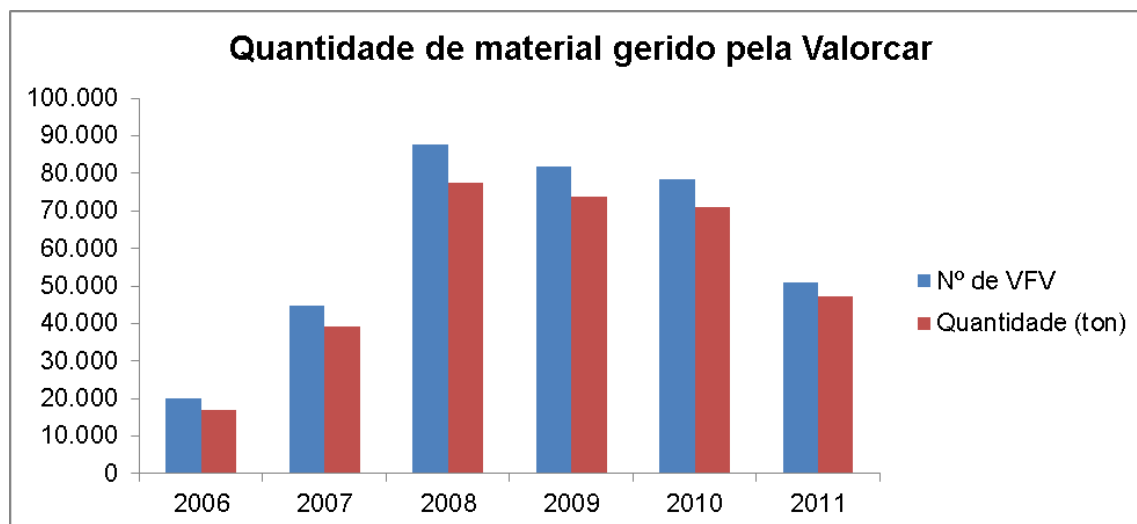


Figura 3.5: Quantidade de VFV geridos pela Valorcar em número de veículos e toneladas nos anos de 2006 a 2011 [15].

Actualmente cerca de 75% do peso total de um veículo em fim de vida é reciclado nos países da UE. Após a despoluição (por exemplo, remoção de lubrificantes e combustíveis), o veículo é desmontado, sendo retirado tudo o que pode ser reciclado ou reutilizado, como pára-choques e pneus. O que resta é a carcaça do carro que, após trituração, passa por uma separação magnética para a remoção dos metais valiosos para reciclagem. Os 25% restantes são os chamados resíduos de trituração ou ASR. Uma pequena parcela deste resíduo vai para recuperação energética, mas o seu principal destino são os aterros, devido à sua complexidade.

Portugal mantém um índice de reutilização e reciclagem dos VFV acima dos 80%, tendo em 2011, praticamente alcançado a meta de 85% para reutilização e reciclagem estipulada para os países-membros. Entretanto, a deposição em aterros permanece elevada, com uma taxa de 10% em 2011. Portugal precisa reduzir esse valor para os 5% estipulados pela Directiva n.º 2000/53/CE e elevar as taxas de valorização. Na Figura 3.6 estão representados os valores de reciclagem, valorização e eliminação dos veículos geridos pela Valorcar nos últimos sete anos.

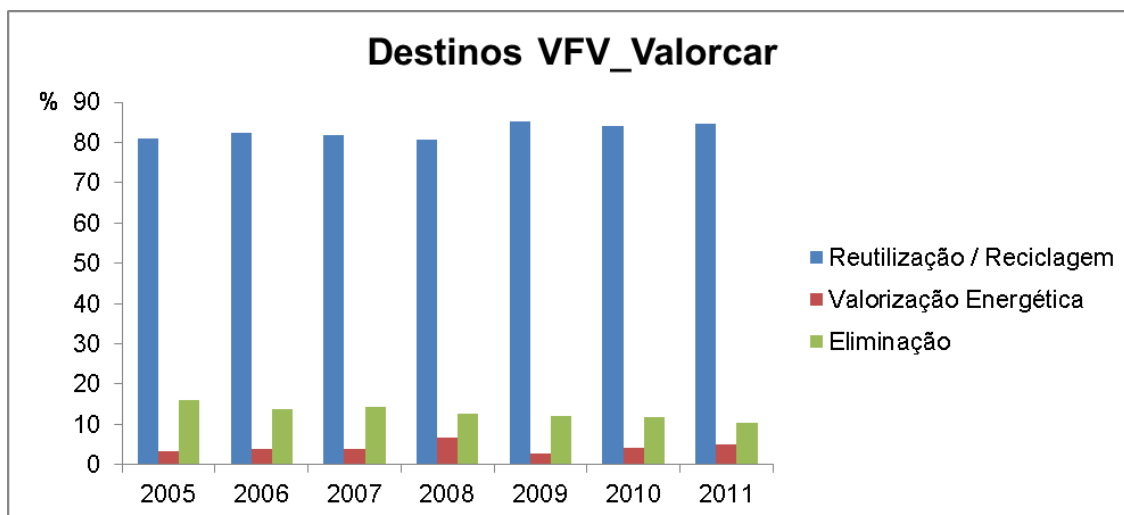


Figura 3.6: Destinos dos VFV geridos pela Valorcar por taxas de reutilização/reciclagem, valorização energética e eliminação em aterros, entre os anos de 2005 e 2011 [15].

3.2 “AUTO SHREDDER RESIDUES” OU “FLUFF”

O ASR que tem como destino os aterros, corresponde à fracção leve de não-metálicos do resíduo de trituração, sendo bastante heterogéneo. Este é normalmente composto por plástico, borracha, espuma, tecido, vidros e outros materiais. Esse material é também frequentemente designado por “fluff”. Este resíduo corresponde a 25%, em peso, do VFV e é tradicionalmente enviado para aterro.

Após triturado, o ASR vai dar origem a três fracções: os metais ferrosos e os metais não ferrosos, ambos com valor económico, e os resíduos de fragmentação sem valor económico, que são, na sua maioria, descartados em aterros. [1].

A OCDE estima que a UE gere, anualmente, em torno de 2 milhões de toneladas de ASR [3]. E estas quantidades têm a probabilidade de aumentar nos próximos anos. Isto porque, é crescente o número de carros que vêm sendo desmantelados e, também, pelas maiores quantidades de plástico usado na fabricação dos automóveis [10].

Na Figura 3.7 está representada a evolução das quantidades registadas da fracção do ASR sem valor económico, na Europa.

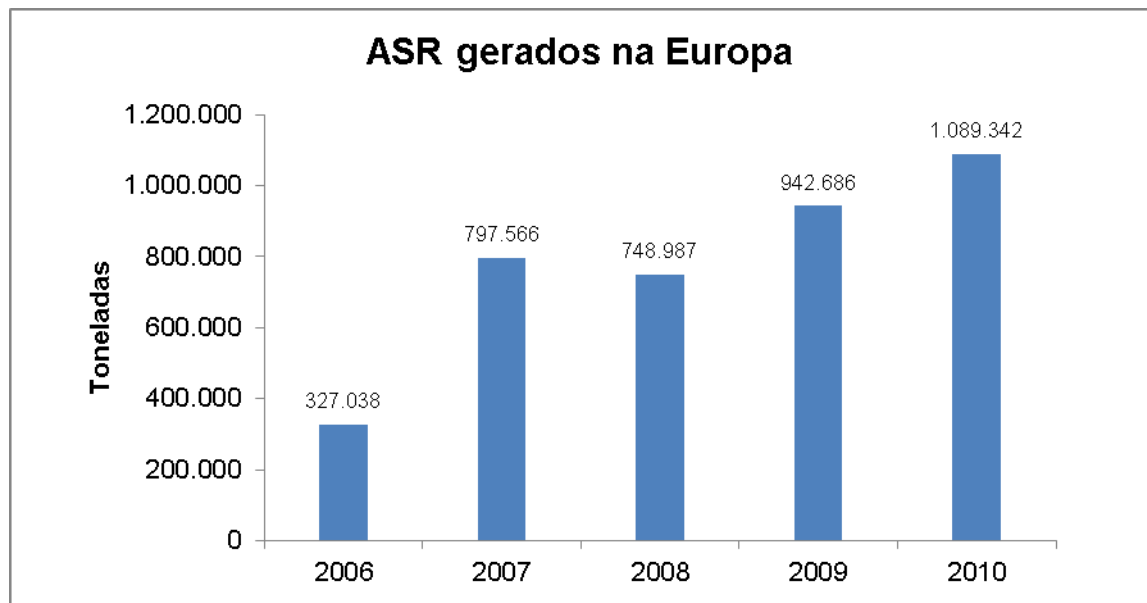


Figura 3.7: Toneladas de ASR gerados na UE entre os anos de 2006 e 2010 (adaptado de [20])

3.2.1 Características do ASR

Este resíduo obtido após a trituração do VFV, apresenta-se no estado sólido e tem uma composição bastante heterogênea que depende dos componentes presentes na carcaça esmagada.

Os ASR podem ser classificados em [22]:

- Fluff leve: fracção gerada durante a trituração da carcaça e separada utilizando separação por ar (75% do total de ASR, 10-24% do VFV total)
- Fluff pesado: fracção restante após a separação de metal da fracção pesada (25% do total de ASR, 2-8% do total de VFV).

Segundo Joung *et al.* [23], os ASR são, principalmente, compostos por tecidos (25%), plástico (23%), esponja (17%) e areia e sólidos (16%). As fracções orgânicas normalmente incluem borracha (câmaras de ar, tapetes de borracha, tiras de borracha de vedação, etc), plásticos (luzes, painel de instrumentos, assentos, etc), produtos têxteis e fibras (assentos, parte superior do carro descapotável, etc) e, em alguns modelos madeira [24]. A maioria destes polímeros orgânicos é utilizada para diminuir o peso do veículo, a fim de reduzir o consumo de combustível e a liberação de CO₂.

Na América do Norte e na Europa, as densidades do ASR variam de 282-563 kg/m³, com teores de humidade na faixa de 0,6-6,6%. Os valores calóricos estão entre 16,9 e 30,7 MJ/kg, com uma média de 20,0 MJ/kg e as cinzas são compostas por metais e materiais inorgânicos. O fluff tem

maiores quantidades de matérias voláteis (54,2%) e maior teor de cinzas (36,2%) que o carvão, que apresenta, respectivamente, 24,9% e 10,1% [10].

O ASR começa a queimar a 300°C. Esta temperatura é próxima à obtida a partir de diferentes carvões, que se inicia a 400°C. A perda de peso máxima do ASR é obtida durante a combustão a 350°C, enquanto que, para alguns carvões, a perda de peso máximo é obtida entre 530 e 550°C. O poder calorífico correlaciona-se com o teor de matéria orgânica, quanto maior o conteúdo orgânico, mais elevado é o poder calorífico [25].

3.2.2 Destinos do ASR

A Figura 3.8 apresenta os destinos do ASR na Europa. Pode-se perceber que da mesma forma que aumentam as quantidades de ASR sem valor económico (Figura 3.7), aumentam também as quantidades depositadas em aterros.

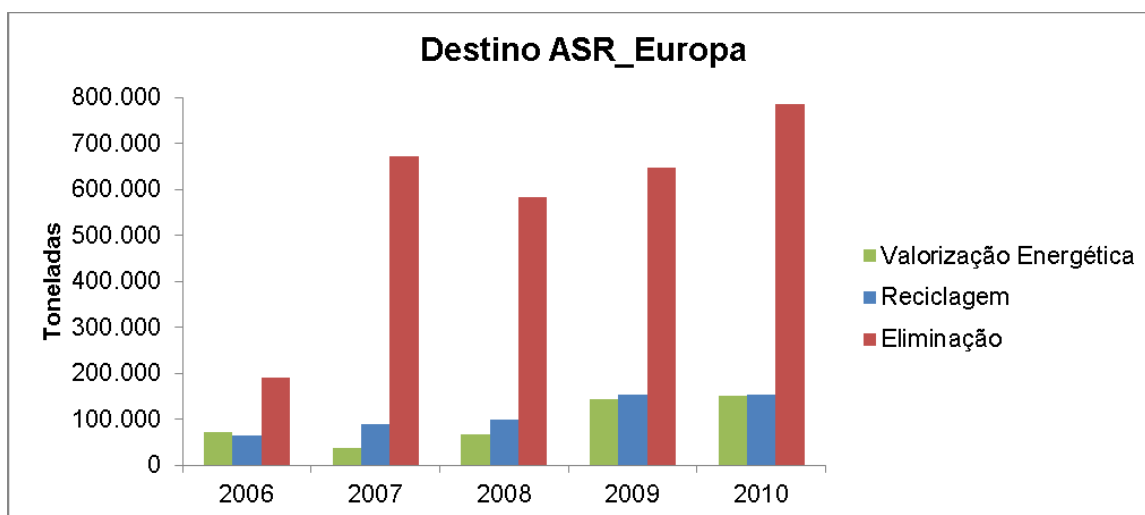


Figura 3.8: Destinos dos ASR na Europa, por taxas de valorização energética, reciclagem e eliminação em aterros, entre os anos de 2006 e 2010. (Adaptado de [20])

Em Portugal, apesar das maiores quantidades de ASR em 2010, o aumento não se reflectiu nos aterros. O volume eliminado permaneceu praticamente o mesmo, enquanto que aumentaram os números da valorização energética, como se verifica na Figura 3.9. Entretanto, os valores de eliminação são pelo menos três vezes superiores aos de valorização energética. A fim de alcançar as metas determinadas para os países-membros, essa relação deve ser praticamente invertida, o que demonstra que muito ainda precisa ser feito.

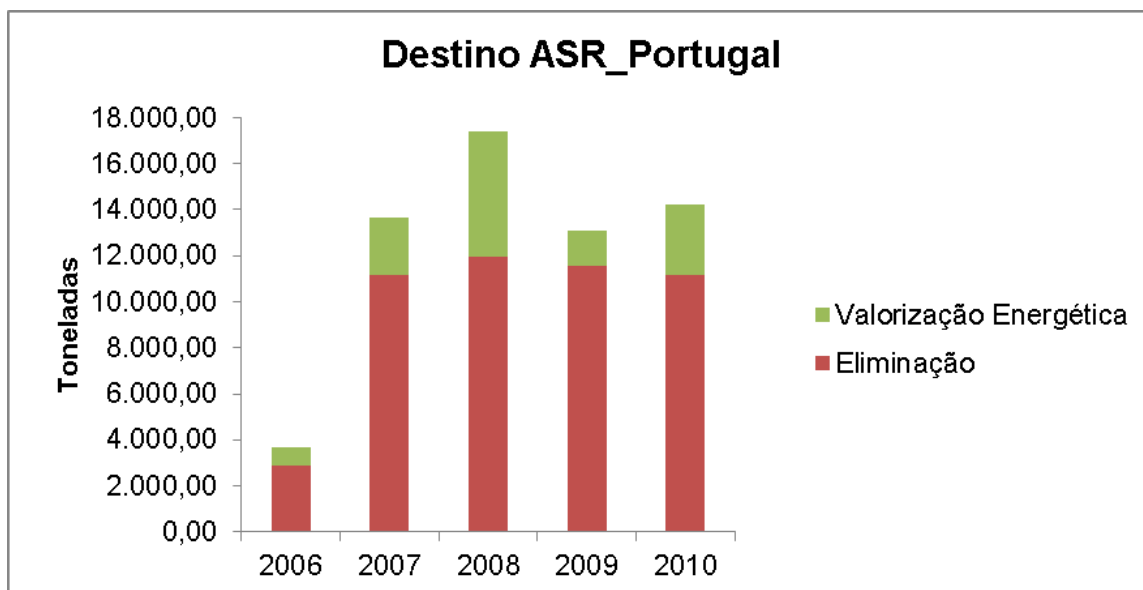


Figura 3.9: Destinos dos ASR em Portugal, por taxas de valorização energética e eliminação em aterros, entre os anos de 2006 e 2010. (Adaptado de [20])

Devido à presença de substâncias perigosas, como metais pesados, o ASR é classificado como resíduo perigoso. A deposição deste material em aterros traz problemas como a possibilidade de acumulação no ciclo biológico, seu baixo peso específico e, sua alta porosidade, gerando problemas de compactação, sua alta calorimetria, que pode gerar incêndios, além das possíveis reações químicas que podem ocorrer [26]. E ainda, a deposição em aterro, além da potencial contaminação, é um desperdício de materiais potencialmente valiosos.

As tecnologias de reciclagem do ASR podem ser divididas em duas categorias principais: aquelas baseadas numa triagem mecânica dos resíduos em diferentes frações que podem ser reciclados e vendidos, e aquelas que baseiam-se no tratamento térmico dos resíduos, gerando produtos para a indústria química ou combustíveis para produção de energia [26].

A reciclagem é complicada porque este material é muito heterogêneo e a sua densidade e humidade podem variar de acordo com os diferentes tipos de matérias-primas trituradas [10].

Na separação mecânica, os principais produtos são granulados de plástico (para reciclagem de produtos de plástico), fibras de retalhamento (para utilização no tratamento de esgotos) e areia (para uso em construção). Infelizmente, estes produtos estão muitas vezes demasiado contaminados por metais pesados e hidrocarbonetos [26]. Este resíduo é também utilizado em fornos de cimento, em processos metalúrgicos [19], como matéria-prima em forno de explosão (alto-forno) e para produção de *syngas* [10].

3.3 Pára-choques

Os pára-choques metálicos e os de fibra de vidro não são removidos, tendo o mesmo destino da carroçaria. Já os de plástico podem ser removidos de duas formas [27]:

- Não destrutiva, removendo os parafusos que os ligam à carroçaria (operação recomendada quando o objectivo é a sua reutilização);
- Destrutiva, quebrando-se os apoios que os ligam à carroçaria com recurso a uma alavanca.

Desta forma, os pára-choques dos VFV podem ser reutilizados para o mesmo fim ou reciclados. No caso da reciclagem, os pára-choques passam, previamente, por um processo de triagem por tipo de plástico, sendo-lhes retirados todos os materiais/componentes não plásticos (por exemplo parafusos, apoios ou matrículas) que possam comprometer o seu processamento posterior. Em seguida são triturados, para que o granulado resultante possa ser usado (isolado ou conjuntamente com matéria-prima e/ou aditivos) no fabrico de novos produtos plásticos, como mobiliário urbano (bancos de jardim) e bobinas para cabos [27].

O PP-EPDM (compósito de polipropileno com borracha de etileno-propileno-dieno) surge como um dos materiais mais utilizados nos pára-choques de automóveis, o qual pertence à família dos elastómeros termoplásticos poliolefínicos (ETP), cuja fase rígida é o propileno (PP) e a fase elástica EPM (copolímero de etileno-propileno) ou EPDM (terpolímero de etileno-propileno-dieno). Este composto é obtido através da técnica de vulcanização dinâmica, em que se faz dispersar a borracha EPDM não vulcanizada no PP fundido, até se atingir o grau desejado de divisão e dispersão das partículas de borracha, com variações de densidade e com a manutenção das gamas de temperatura mínima e máxima às quais as suas propriedades se mantêm inalteráveis, (40 a 20°C e 60 a 120°C, respectivamente) [28].

O ETP é cada vez mais utilizado em automóveis, devido ao seu baixo custo, propriedades de impacto melhoradas, capacidade de reciclagem e ampla gama de dureza [29]. Outras vantagens associadas a este compósito são: baixa densidade; boa relação qualidade/preço; resistência às más condições climáticas; comportamento a baixa temperatura; facilidade de reciclagem de resíduos, vastas possibilidades de formulação e coloração; toque suave; compatibilidade com as poliolefinas (sobremoldagem, coinjecção, coextrusão, soldagem) [30].

4. PROCESSO DE PIRÓLISE

A Pirólise é um processo de decomposição termoquímica de materiais numa atmosfera inerte, ou seja, na ausência de oxigénio. Também são usados, no mesmo sentido, os termos termólise e craqueamento térmico. É uma tecnologia de geração de energia e aproveitamento dos recursos [26].

A tecnologia de pirólise é utilizada há muito tempo na produção industrial de carvão vegetal a partir da madeira e, mais recentemente, na transformação de carvão mineral em coque, para utilização na indústria metalúrgica.

A pirólise é, igualmente, o passo inicial para os processos de combustão e gaseificação e pode trazer informações úteis sobre os produtos primários desses processos.

Quando aplicada à matéria orgânica (i.e., composta principalmente por hidrocarbonetos), promove o *cracking* (quebra) das moléculas mais pesadas e a sua conversão noutras de massa molecular mais leves. São normalmente usadas temperaturas moderadas e pressões não muito superiores à pressão atmosférica. Actualmente o principal objectivo da pirólise é a obtenção de hidrocarbonetos (HC) líquidos que possam ser usados como combustíveis ou como matéria-prima em algumas indústrias [31].

Duas tecnologias existem e divergem quanto ao método de transferência de calor: a pirólise rápida para produção de bio-óleo e a pirólise lenta para a produção de carvão vegetal [32], produtos com propriedades químicas e combustíveis diferentes. A proporção e composição das várias fracções dependem de uma variedade de parâmetros tais como: temperatura, pressão, tempo de residência, condições de reacção, reagentes utilizados e catalisadores.

A composição do óleo depende da composição química da matéria-prima utilizada e das condições do processo. Desta forma, o óleo produzido a partir da pirólise pode ser utilizado como combustível, pode ser adicionado aos combustíveis fósseis, ser melhorado usando catalisadores para obtenção de um melhor combustível ou pode ainda ser utilizado como matéria-prima em processos químicos.

Os resíduos sólidos obtidos podem ser utilizados como combustível sólido ou como carvão activado. Os gases obtidos têm valores de poder calorífico elevados e poderão conter energia suficiente para abastecer o próprio processo de pirólise.

Consoante o produto desejado – carvão, gás ou óleo - as condições do processo, temperatura da pirólise e o intervalo de aquecimento, são alteradas. O calor é fornecido por aquecimento indirecto, como, por exemplo, por combustão dos gases ou do óleo, ou por transferência directa dos gases.

A pirólise tem a vantagem dos gases ou do óleo derivados dos resíduos poderem ser usados como fornecimento de combustível no próprio processo.

Por ter maiores valores de recuperação de energia do que a incineração e também ser atractiva ambientalmente, a pirólise parece ser a alternativa mais promissora e realista para a valorização dos resíduos [26].

A seguir serão apresentados alguns resultados obtidos em ensaios de pirólise em ASR e em PP-EPDM, separadamente, uma vez que não foi encontrado, na literatura, estudo anteriormente realizado com a mistura destes dois materiais.

4.1 Pirólise de ASR

A pirólise, processo essencialmente endotérmico capaz de conservar os recursos disponíveis, recuperar os produtos úteis e fornecer o mínimo impacto ambiental, se apresenta como uma opção potencial para a eliminação de ASR. O processo usa médias a altas temperaturas em um ambiente livre de oxigénio para se decompor o ASR quimicamente, produzindo menos emissões de óxido de azoto e óxido de enxofre em comparação com a tecnologia convencional de incineração [26].

Galvano *et al.* [26] investigaram o comportamento da pirólise de ASR a três temperaturas (550, 600 e 680°C), tendo obtido um maior rendimento do produto sólido em todos os ensaios. A maior taxa de sólidos deu-se a 550°C, com um rendimento próximo a 60%. O ensaio a 600°C foi o que forneceu maior rendimento (32%) de produto líquido (óleo) entre os três. Foi verificado um aumento na percentagem de gás produzido com o aumento da temperatura de reacção.

A análise do resíduo sólido demonstrou que com o aumento da temperatura, há uma redução do teor de cinzas e um aumento do teor de resíduo volátil. As percentagens de H e C diminuíram com o aumento da temperatura do processo. Isto implicou uma maior volatilização do material em função da temperatura (maior conversão do material)[26].

O gás produzido se mostrou rico em dióxido e monóxido de carbono, hidrogénio, metano e etano. O aumento da temperatura fez crescer as taxas destes compostos no produto gasoso. O composto com maior percentual nos três ensaios foi o CO₂, devido à decomposição dos carbonatos presentes na matéria-prima. Os óleos da pirólise apresentaram substâncias com alto grau de aromáticos. Foi observado o predomínio de hidrogénio e oxigénio [26].

Segundo Shen *et al.* [33], a pirólise rápida de ASR, a temperaturas entre 700 e 850°C, com tempos de residência entre 0,3 e 1,4 segundos, teve como produtos de 59 a 68% de sólidos, de 13 a 23% de gás e entre 4 e 12% de líquido. Os gases que apresentaram maior volume foram: CO (8-29%), CO₂ (20-23%), CH₄ (17-22%), C₂H₄ (20-22%) e C₃H₆ (1-11%).

Day *et al.* [34] descreveram um processo de pirólise em ASR a 500°C. O processo produziu uma mistura de óleo (21%), gás (26%), água (10%), e sólidos (43%). O gás era composto, principalmente, por CH₄, H₂, CO, CO₂, e outros HC e seu poder calorífico foi de 45 MJ/kg. O óleo continha 86,2% de C, 8,7% de H, 2,4% de N e 2% de O. Também continha 0,36% de enxofre e 0,18% de cloro. O poder calorífico foi de 41 MJ/kg.

As quantidades de enxofre relatadas se mostraram elevadas para ASR. As quantidades de azoto e compostos sulfurados constituíram mais de 10% do peso do óleo. O óleo continha ainda uma quantidade muito pequena de compostos clorados. Os elevados teores de azoto, enxofre e compostos de cloro encontrados no óleo limitam a sua utilização e reduzem o seu valor [35].

Day *et al.* [36] também pirolisaram ASR usando temperaturas entre 500 e 750°C e obtiveram, como principal produto um sólido composto por orgânicos, carvão e cinzas inorgânicas. A fracção orgânica diminuiu enquanto que o conteúdo inorgânico aumentou à medida que a temperatura da pirólise aumentou.

O gás gerado na pirólise aumentou de 8% a 500°C para cerca de 20% a 750°C, enquanto que o produto líquido diminuiu de 12% a 500°C para 6% a 750°C. Isso ocorreu porque a cisão das ligações em cadeia ocorreram a alta temperatura gerando um produto gasoso com baixo peso molecular [36].

Cerca de 15 compostos foram detectados no produto líquido da pirólise à 500°C. Estes compostos foram: benzeno, tolueno, 1-penteno, estireno, etilbenzeno, 1-hexeno, 2-butanona, 1 - propeno, 2-metil, 1,3-pentadieno, ciclopropano, 2-dimetil, *cis* -, ciclopenteno, 1-metil-, *p*-xileno, 1-heptene, 1-octeno, 1,3-ciclopentadieno [36].

As principais substâncias químicas presentes no gás da pirólise foram hidrogénio, CO, CO₂ e HC de baixo peso molecular. O hidrogénio é constante entre 500 e 750°C; os hidrocarbonetos C₃ diminuíram enquanto CO e CH₄ continuaram a aumentar. As quantidades máximas de C₂H₄ e metano foram obtidas a 750°C. Os compostos C₂H₆ e C₃H₆ ocorreram em temperaturas mais baixas, cerca de 600°C [36].

Rausa e Pollesel [37] relataram o aquecimento de ASR em hélio, a temperaturas de 850°C, a uma taxa de 20 graus por minuto, seguida da injeção de oxigénio para queimar parte do carvão produzido. Os resultados mostraram que a perda de massa devido à formação de gases e vapores foi de cerca de 15% e ocorreu entre 200-340°C. Um adicional de 55% da massa foi perdido na gama de 340-550°C, e mais 5% foi perdido na gama de 700-850°C. Quando o oxigénio foi adicionado no final, um adicional de 5% de perda de massa foi observado como resultado da oxidação de alguns carvões. A massa de cinzas residuais foi de apenas 13% do material de partida. A composição dos gases envolvidos foi 60% de HC, 19% de CO₂ e CO, 5% de H₂O, 3,5% de HCL, NH₃ 2,5% e 0,4% de SO₂ e outros.

Zolezzi *et al.* [38] fizeram um estudo comparativo entre a pirólise convencional e a rápida (PC, PR) e concluíram que ambas se apresentavam como atraentes alternativas para a recuperação de energia a partir de ASR. Em ambos os casos, a conversão de carbono para produtos líquidos e gasosos foi superior a 80% para temperaturas que variaram de 500 a 800°C. O poder calorífico do gás obtido na pirólise convencional variou de 8,8 a 25,07 MJ/kg, enquanto que o do óleo obtido na pirólise rápida ficou entre 28,8 e 36,27 MJ/kg.

Neste estudo, os autores concluíram que o rendimento sólido diminuiu na faixa de temperatura entre 500-800°C, de 55% para 40% considerando a PC. No entanto, no caso da PR, o rendimento sólido foi menor, sofrendo uma redução de 48% para 25%. O teor de líquidos na PC aumentou de 35% para 58%, e no caso da PR, diminuiu de 25% para 20%. O rendimento do gás aumentou para PC, no entanto, para a PR, este produto aumentou apenas ligeiramente de 5% a 10% [38].

Roy e Chaala [25] testaram a pirólise a vácuo em amostras de ASR na tentativa de maximizar a produção de óleo. As temperaturas utilizadas se situaram entre 496 e 524°C e as pressões entre 1,2 e 4,7 kPa. O processo gerou 52,5% de resíduos sólidos, 27,7% de líquidos orgânicos, 13,2% de água e 6,6% de gás. O produto óleo continha valores inferiores a 3% de azoto, inferiores a 1% de enxofre, inferiores a 0,15% de cloro, e inferiores a 0,1% de cinzas. O gás foi consumido internamente como uma fonte de calor para o processo. Os resultados mostraram que o processo pode reduzir o volume de materiais destinados a aterros, transformando a substância orgânica num produto com valor acrescentado.

Santini *et al.* [39] investigaram o comportamento da pirólise de ASR a 500°C com tempo de residência de 60 minutos. O rendimento líquido obtido esteve na ordem dos 19%, sendo composto principalmente por moléculas com mais de 14 átomos de carbono.

Ciacchi *et al.* [46] compararam, por análise de ciclo de vida, cinco diferentes estratégias de gestão de ASR. As metodologias estudadas foram a deposição em aterro, a recuperação de metais não ferrosos, incineração com recuperação de energia, recuperação dos materiais com posterior combustão e gasificação do ASR. O cenário da deposição directa em aterro foi o método com mais impactos associados, as metodologias de combustão e incineração demonstraram vantagens associadas à obtenção de energia, redução de volume e destruição de agentes patogénicos. Os cenários com melhores resultados foram a combustão com prévia recuperação dos materiais e a gasificação do ASR.

Vermeulen *et al.* [47] estudaram vários indicadores de sustentabilidade para avaliar e comparar métodos de gestão do ASR, considerando a ponderação do consumo de energia, matérias-primas e água, uso de solo, aquecimento global, toxicidade e custo do tratamento, com distinção de contribuições directas e indirectas. Foi concluído que a reciclagem com posterior recuperação de energia foi o método com melhor desempenho, ao invés do depósito final em aterro.

O laboratório Argonne, em Chicago, conduziu uma investigação para determinar a viabilidade da conversão termoquímica de ASR. Na tentativa de produzir partículas sintéticas de carvão, recorreu à extrusão térmica controlada e à pirólise catalítica para a produção de combustíveis gasosos e líquidos. Os processos mostraram-se tecnicamente viáveis, porém, dependendo dos custos da deposição em aterros e da energia no local, podem ser considerados não rentáveis [35].

A Siemens-KWU (Alemanha) desenvolveu um processo de pirólise seguido da combustão dos produtos para a produção de vapor. O processo foi comercializado para a pirólise de resíduos sólidos urbanos (mais de 160 mil ton/ano), operando em Furth, na Alemanha. A instalação também realizou um teste com 30 toneladas de ASR. O processo utiliza um forno rotativo, aquecido a 450°C para converter o material em gás e coque. Os sólidos são descarregados a partir do forno para a recuperação de metais. O gás e carvão são então queimados num incinerador para a produção de vapor [35].

O Processo “Batrec”, desenvolvido pela Batrec AG (Alemanha) consistiu numa pirólise combinada com separação mecânica para o tratamento de ASR. O processo envolveu a pirólise do resíduo, seguida pela separação mecânica dos metais (ferro e cobre), a partir dos sólidos residuais. Conduziram-se testes de pirólise de ASR num reactor de 400 kg/h a 600°C, a partir dos quais grandes pedaços de metal e espuma foram removidos. Ele relatou que cerca de metade do ferro e cobre podiam ser recuperados dos sólidos remanescentes [35]. O Processo de “Oxyredução Citron”, também desenvolvido na Europa, consistiu numa instalação capaz de processar peças até 7 cm e utilizou altas temperaturas na pirólise de ASR. Os produtos gasosos, ricos em monóxido de carbono, foram utilizados como agentes redutores em alguns óxidos metálicos e hidróxidos. Os metais com baixo ponto de ebulição (zinco, chumbo, cádmio e mercúrio) evaporam-se. A 1200°C, na fase gasosa, zinco, chumbo e cádmio foram reoxidados produzindo óxidos sólidos e destruindo as dioxinas. Os gases foram então arrefecidos a 80°C. O mercúrio permaneceu na forma metálica como vapor no reactor de oxiredução e foi condensado durante o processo de arrefecimento e removido por meio de um precipitador electrostático húmido. Os óxidos com elevado ponto de ebulição (FeO_2 , Al_2O_3 , CaO e SiO_2) foram descarregados do reactor de oxiredução e o cloro dos resíduos foi convertido em cloretos de sódio e potássio (NaCl e KCl) [35].

Outro processo, conhecido como processo “Takuma”, está a ser utilizado no Japão. Uma instalação com capacidade de 90 toneladas/dia está a operar em Kanemura, Japão. Neste processo, o ASR é primeiro pirolisado e, em seguida, são recuperados os metais dos sólidos residuais. Cerca de uma tonelada de cobre e oito toneladas de metais mistos são produzidos diariamente. O carvão remanescente é queimado numa câmara de combustão (juntamente com os gases produzidos pelo processo de pirólise), e o calor é recuperado de uma caldeira de vapor para produzir electricidade [35].

De Marco *et al.* [40], estudaram os efeitos da pirólise em dois tipos de amostra de ASR, leve e pesada, provenientes de um triturador espanhol. Segundo os autores, o ASR leve equivalia à fracção do produto total separada por meio de sucção simples, sendo cerca de 19% em peso, do

ASR total. O que restou, após passar por um separador magnético de metais, era a fracção pesada e, correspondia à 9% em peso, do total triturado.

Análises realizadas nos materiais utilizados revelaram um ASR leve com elevada percentagem (75%) de finos indefinidos e caracterizado por uma grande quantidade de inorgânicos, resultando num poder calorífico superior (PCS) bastante baixo. Já o ASR pesado era composto, principalmente, por matéria orgânica, logo, com um elevado PCS, e apresentou apenas 6,1% de materiais finos em sua composição. Os ensaios foram realizados a 400, 500 e 700°C, sempre com 100g de amostra e tempo de residência de 30 minutos [40].

Os autores verificaram que todos os ensaios apresentaram quantidades significativas de sólidos e que, aos 500°C, as pirólises em ambos os casos (i.e., ASR leve e ASR pesado) estavam completas. Essa conclusão foi obtida ao verificarem que o aumento da temperatura de 500°C para 700°C não levou a uma redução significativa dos sólidos obtidos e que estes apresentavam uma coloração negra já aos 500°C, bem diferente da matéria-prima, indicando já se tratar do produto. A redução dos produtos sólidos no ASR leve aos 700°C foi atribuída à heterogeneidade do material, uma vez que, pela cor do produto sólido, foi possível inferir que a conversão do material fora completa aos 500°C [40].

Nos ensaio a 400°C foi verificado que o produto sólido, ainda em elevadas quantidades, não possuía uma coloração negra, apresentando mesmo partes claras e um aspecto de goma, indicando uma pirólise incompleta [40].

A análise dos produtos sólidos confirmou o elevado PCS do ASR pesado e a presença de heteroátomos (S, N) semelhantes aos presentes nos combustíveis fósseis sólidos, reforçando a possibilidade do seu uso como combustível sólido. Por outro lado, a grande quantidade de matéria inorgânica e sem valor energético encontrada nos sólidos resultantes da pirólise do ASR leve, fizeram com que este resíduo fosse classificado como “sem valor” pelos autores do estudo [40].

No que diz respeito aos líquidos da pirólise, foram obtidas duas fases, uma aquosa e outra orgânica, denominada, óleos. Essa fase aquosa provém tanto da humidade das amostras como das estruturas oxigenadas que são decompostas durante o processo termoquímico. Foi verificada uma percentagem aquosa muito superior nos líquidos resultantes dos ensaios com ASR leve, comparativamente, com os ensaios com ASR pesado [40].

Os óleos, ou fase orgânica, eram compostos principalmente por C e H, tendo sido verificada uma menor quantidade de carbono no ASR leve, comparativamente ao pesado, provavelmente fruto da maior presença de polímeros oxigenados. Foi também identificada uma leve redução de H com o aumento do tempo de residência, para ambas as fracções, enquanto que a quantidade de carbono permaneceu praticamente constante [40].

O estudo da composição dos óleos realizado por cromatografia gasosa com espectroscopia de massa (GC-MS) mostrou que a fase orgânica resultante do ASR pesado tinha uma grande

proporção de compostos aromáticos, tais como benzeno, metil-benzeno, alquilbenzenos, bem como, naftaleno, fenantreno e seus derivados. Isto pode ser devido à natureza aromática dos materiais de base polimérica e/ou às reacções de recombinação que ocorreram entre os HC alifáticos e fragmentos aromáticos [40].

De Marco *et al.* [40] concluíram que a pirólise não seria o tratamento indicado para a fracção leve dos resíduos de retalhamento, uma vez que gerou um sólido inútil para outros usos e uma quantidade de líquidos muito pequena (menor que 10,3%), a maioria dos quais (mais de 50%) de natureza aquosa [40].

4.2 Pirólise de PP-EPDM

A utilização de pirólise nos resíduos plásticos permite a sua conversão em HC economicamente valiosos, os quais podem ser utilizados, tanto como combustíveis, como matéria-prima na indústria petroquímica, com a consequente diminuição do impacto negativo deste tipo de resíduo no ambiente [41].

Os produtos obtidos a partir da pirólise de plástico dependem de vários factores como o do tipo de plásticos, combinação de materiais, tempo de residência, temperaturas utilizadas, tipo de reator e condensação. Os processos de baixa temperatura, geralmente, favorecem os produtos líquidos e os processos de elevadas temperaturas, os produtos gasosos [41].

Segundo Scheirs e Kaminsky [41], as vantagens da pirólise de resíduos plásticos incluem a reciclagem dos seguintes materiais:

- Resíduos plásticos mistos, que não podem ser reciclados de forma eficiente por meios alternativos;
- Plásticos sujos;
- Laminados plásticos, coextrusões e filme para embalagens multicamadas, particularmente aquelas com camadas de folhas de alumínio, difíceis de reciclar utilizando tecnologias de reprocessamento tradicionais.

Dentre os problemas associados à pirólise de plásticos, destacam-se os seguintes [41]:

- A pirólise de plásticos é mais lenta que a pirólise de outros hidrocarbonetos, devido à deficiente transferência de calor dos plásticos;
- O resíduo carbonoso produzido pelos plásticos tende a aderir às paredes do reator;
- Alguns plásticos, quando aquecidos, produzem um material bastante viscoso, que é difícil de extrair.

Os produtos de pirólise relacionam-se directamente com a estrutura química do polímero e também, com o mecanismo da sua decomposição (puramente térmica ou catalítica). Geralmente, a decomposição de misturas de poliolefinas ocorre, aproximadamente, na mesma gama dos seus elementos virgens (350-380°C). A pirólise de plásticos produz líquidos, gases e resíduo sólido. Foram já obtidos rendimentos de produtos líquidos superiores a 82,5%, e inclusivamente, de 96%, tanto para o PP, como para o Polietileno (PE) [41].

Brás [41] estudou o comportamento da pirólise de PP-EPDM, proveniente da fragmentação de pára-choques. O material utilizado foi o mesmo usado no presente estudo e, foi fornecido por uma empresa de reciclagem de veículos em fim de vida, sob a forma de um granulado, com diâmetro entre 0,8 e 1 cm [41].

Em cada ensaio realizado por Brás [41], o reactor foi carregado com 100 g de amostra (PP-EPDM granulado). As condições experimentais dos ensaios variaram nas seguintes gamas: tempo de reacção de 0,02 a 15 min, temperatura de reacção de 350 a 430°C e pressão inicial de azoto (N₂) de 0,21 a 1,72 MPa.

Brás [41] concluiu que as análises (elementar e imediata) efectuadas, para caracterização do material, evidenciaram o seu interesse para produção de combustível líquido, já que é, quase inteiramente, composto por carbono e hidrogénio; e apresentou baixos teores de humidade e de cinzas.

Os critérios escolhidos para selecção das condições mais favoráveis de ensaio foram a conversão máxima das matérias-primas e a optimização do rendimento de produtos líquidos, que são critérios comuns em pirólise. Os rendimentos mais elevados ($\geq 90\%$) de produtos líquidos foram referentes aos ensaios realizados com os seguintes parâmetros: 10 min, 400°C, 0,34 MPa; 15 min, 400°C, 0,34 MPa; 10 min, 400°C, 0,21 MPa. A autora concluiu o ensaio mais favorável foi o que apresentou as condições experimentais 10'/400°C/0,21MPa. A pressão inicial de N₂ foi menor e o tempo de reacção mais curto, em relação aos outros dois, correspondendo a um menor gasto de energia. Os resultados demonstraram que o aumento da pressão inicial de N₂ não favoreceu o rendimento de produtos líquidos, para além de não ser economicamente interessante. Verificou-se que a temperatura de reacção foi o parâmetro que influenciou de forma mais significativa o rendimento dos produtos em todos os ensaios realizados por Brás [41].

A fase líquida foi separada dos eventuais produtos sólidos de pirólise por decantação e, de seguida, foi fraccionada por destilação simples, tendo a fracção 1 (tipo gasolina) sido recolhida a temperaturas entre 60 e 150°C, enquanto a fracção 2 (tipo diesel) destilou entre 150 e 300°C [41].

Os componentes principais da fracção 1 (com áreas relativas $\geq 4\%$) foram identificados como sendo 2-metil-2-butenos, 1-hexeno, 3-noneno, 2-butenos e 1,3,5-trimetilciclohexano ou isómeros estruturais destes compostos. A concentração relativa variou em função da temperatura, à medida que o aumento desta levou à presença mais acentuada de compostos mais voláteis e, em função

do tempo de residência, havendo aumento dos menos voláteis nos ensaios com tempos mais longos [41]. Na maior parte dos ensaios realizados com a fracção 2, apenas o 3-hepteno e 2,6-dimetil-3-hepteno obtiveram concentrações superiores a 5%. A segunda fracção apresentou um maior número de componentes que a fracção 1, porém ambas apresentaram os mesmos grupos funcionais: alcenos e cicloalcanos [41].

Na fracção 1, constatou-se que os compostos com ponto de ebulição de 40-60°C e 80-100°C estavam presentes em maior quantidade, independentemente do parâmetro experimental considerado. Já na fracção 2, em geral, as concentrações aumentaram entre as gamas de 90-140°C e 208-235°C, diminuindo significativamente na gama de 235-270°C. Brás não denotou uma correlação directa entre os parâmetros experimentais estudados e a concentração dos compostos com diferentes temperaturas de ebulição [41].

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Os materiais utilizados neste trabalho foram cedidos por uma empresa portuguesa de reciclagem de VFV. Foram utilizados uma mistura de dois tipos de resíduos oriundos dos VFV: o ASR, material bastante heterogéneo, oriundo da fragmentação dos veículos após a sua descontaminação e remoção do material reutilizável ou reciclável e, os pára-choques triturados, que correspondem a um compósito de polipropileno com borracha de etileno-propileno-dieno (PP-EPDM).

A proporção dos materiais nos ensaios foi sempre de 2:1 (200g de pára-choques para 100g de ASR), tendo sido variadas as temperaturas e os tempos de residência de cada ensaio.

5.1.1 Características do ASR

Conforme já mencionado no presente trabalho, o ASR apresenta duas fracções, leve e pesada. Foram efectuados testes para conhecer a presença de cloro em cada uma e, decidiu-se utilizar o fluff leve pela menor quantidade de cloro verificada (0,664% m/m) em relação ao fluff pesado (2,937%). A fracção leve usada neste estudo apresentava, predominantemente, espumas, têxteis e plásticos mais leves.

Apesar dos melhores resultados obtidos por De Marco *et al.* [40] na pirólise de ASR terem sido com o fluff pesado, optou-se pelo uso da fracção leve nos experimentos, devido à elevada quantidade de cloro presente na fracção pesada.

5.1.2 Características do PP-EPDM

A análise imediata [41] permitiu determinar o teor de humidade, conteúdo de matéria volátil, cinzas e carbono fixo da amostra. A Tabela 5.1 sintetiza a metodologia utilizada nesta análise.

Tabela 5.1: Metodologia utilizada na análise imediata do PP-EPDM [41].

Parâmetro (%m/m)	Princípio	Método
Humidade	Gravimetria após secagem a 105°C	ASTM D2867-70
Cinzas	Gravimetria após incineração a 650°C ± 25°C	ASTM D2866-70
Matéria volátil	Gravimetria após incineração a 900°C	ISSO 562:1981
Carbono fixo	Obtido pela diferença entre 100% e o somatório dos parâmetros anteriores	

A análise imediata (Tabela 5.2) demonstrou a adequação deste material à produção de combustível líquido por pirólise, uma vez que apresentou baixos teores de humidade e de cinzas, sendo constituído, maioritariamente, por matéria volátil (97%), que é a fracção mais disponível para conversão em combustível líquido [41].

Tabela 5.2: Resultado da análise imediata do PP-EPDM [41].

Método	Parâmetro	Valor (%m/m)
ASTM D2867-70	Humidade	0,14
ASTM D2866-70	Cinzas	1,62
ISSO 562:1981	Matéria volátil	97
	Carbono fixo	1,25

A análise elementar [41] do material utilizado nos ensaios de pirólise foi efectuada de acordo com a metodologia apresentada na Tabela 5.3. Foi identificado e quantificado carbono (C), enxofre (S), hidrogénio (H), azoto (N) e cloro (Cl) total. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.3: Metodologia utilizada na análise elementar do PP-EPDM [41].

Parâmetro (%m/m)	Princípio	Método
C (CS) S	Determinação directa em equipamento calibrado LECO SC 144 DR	ASTM D4239-00
C (CHN) H N	Determinação directa em equipamento calibrado LECO CHN 2000	ASTM D5373-93
Cl total	Determinação por bomba calorimétrica e cromatógrafo iónico Dionex ICS-1100	CEN/TS 15408:2006

Tabela 5.4: Resultado da análise elementar do PP-EPDM [41].

Método	Parâmetro	Valor (% m/m)
ASTM D4239-00	S	<LQ ¹ =0,06
	C	85,2
ASTM D5373-93	H	13,89
	N	<LQ=0,2
CEN/TS 15408:2006	Cl total	<LQ=0,005

¹LQ -Limite de quantificação

O material analisado não contém oxigénio, enxofre ou azoto, como seria expectável numa matéria plástica. Também não foi encontrado cloro; o somatório dos teores de carbono e hidrogénio é de 99,09% (m/m). Analisou-se o teor de cloro total, de modo a confirmar que não estava presente no material, pois a sua presença poderia alterar a qualidade dos produtos [41].

A composição deste material, essencialmente, carbono e hidrogénio, evidencia o seu interesse como matéria-prima para a produção de combustível líquido, com elevado teor de carbono. O compósito apresentou uma razão mássica H/C de 0,16, ou seja, uma razão molar de 1,96, o que corresponde a um grau de insaturação semelhante a um alceno [41].

5.2 INSTALAÇÃO EXPERIMENTAL

As pirólises foram realizadas num reactor construído em Hastelloy C276 pela Parr Instruments, que apresenta uma autoclave com capacidade de 5L. Esta autoclave tem como condições

máximas de temperatura e pressão, respectivamente, 450°C e 34 MPa (ou 5000 psi). A imagem do reactor utilizado e a indicação de alguns de seus componentes estão apresentados na Figura 5.1.



- 1 – Forno de aquecimento
- 2 – Autoclave
- 3 – Controlador Parr
- 4 – Serpentina de arrefecimento e agitadores
- 5 – Sistema de fecho
- 6 – Manivela
- 7 – Tubos para passagem de gás e líquido

Figura 5.1: Imagem do reactor utilizado no estudo e indicação de alguns componentes.

O reactor de pirólise é composto por uma autoclave e um forno. Uma vez alimentada a autoclave, esta é elevada com o auxílio da manivela, seguindo-se a elevação do forno que envolve a mesma. Dois termopares medem as temperaturas desses compartimentos durante a reacção. A agitação do material no interior da autoclave é feita por dois agitadores tipo turbina, ajustáveis verticalmente. Um sistema de arrefecimento tipo serpentina, no interior da autoclave, permite a utilização de água ou ar para a regulação da temperatura. A medição da pressão dentro da autoclave é feita através de um tubo de Bourdon em aço inox. Duas válvulas presentes na tampa da autoclave permitem a entrada e a saída do gás. A selagem da autoclave é feita por uma junta de grafite que encaixa entre a tampa e o corpo da mesma [42].

As leituras de pressão no interior da autoclave, das temperaturas da autoclave e do forno, e o controle do sistema de arrefecimento e do sistema de agitação são feitos a partir de um controlador Parr modelo 4843, digital, ligado ao reactor. As resoluções e precisões da pressão, da temperatura e da velocidade da agitação estão apresentadas na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: resoluções e precisões da pressão, da temperatura e da velocidade da agitação [42].

	Resolução	Precisão
Pressão (psi)	1	10
Temperatura (°C)	1	2
Velocidade de agitação (rpm)	1	5

5.3 MÉTODO EXPERIMENTAL – ENSAIOS DE PIRÓLISE

Os ensaios de pirólise foram realizados em atmosfera inerte de azoto, tendo sido variadas a temperatura e o tempo de residência. Optou-se por manter a pressão inicial dos ensaios constante (0,21 MPa), uma vez que o estudo de pirólise anteriormente realizado em PP-EPDM por Brás [41] indicou que a variação da pressão inicial não apresentava diferenças significativas, tendo sido escolhida a pressão onde foi obtido o melhor resultado para produto líquido do referido estudo. Nas Tabelas 5.6 e 5.7 são apresentadas as condições experimentais de cada ensaio realizado.

Tabela 5.6: Variação do tempo de residência

Variação do tempo de residência				
Temperatura do ensaio (°C)	400	400	400	400
Tempo de residência (minutos)	10	30	60	90

Tabela 5.7: Variação da temperatura de ensaio

Variação da temperatura de ensaio			
Temperatura do ensaio (°C)	400	420	440
Tempo de residência (minutos)	30	30	30

5.4 METODOLOGIA DE ENSAIO

Para todos os ensaios, a metodologia foi a mesma, assim como a quantidade de matéria-prima.

- 100g de ASR ou fluff leve
- 200g de pára-choques triturados (PP-EPDM)

Procedimentos da pirólise:

Antes do ensaio procedeu-se à limpeza do reactor com acetona a fim de evitar qualquer contaminação do material e dos produtos obtidos.

- 1) Pesou-se 200 g de PP-EPDM e 100g de ASR. Este material foi colocado dentro de um *liner* (recipiente de vidro), que fica posicionado no interior da autoclave. Registou-se os pesos do *liner* vazio e contendo o material a ser pirolisado.
- 2) A autoclave foi purgada com azoto, a uma pressão de 0,21 MPa, para se ter a certeza da ausência de O₂ durante os ensaios.
- 3) Durante o aquecimento, foi registado a cada 5 minutos, a temperatura da autoclave, a pressão e a temperatura do forno.
- 4) Quando a temperatura da autoclave atingiu os 250°C, aproximadamente, ligou-se o agitador a 120 rpm.
- 5) Quando a temperatura da autoclave chegou aos 380°C, iniciou-se o registo, a cada minuto, dos três parâmetros acima citados (passo 3).
- 6) Quando a temperatura da autoclave atingiu a temperatura pretendida para a reacção, iniciou-se a contagem do tempo de reacção pretendido. Neste passo foi preciso ter atenção no controlo da temperatura de aquecimento no interior da autoclave para que a temperatura de ensaio fosse mantida.
- 7) Uma vez passado o tempo pretendido de reacção, procedeu-se o arrefecimento rápido da autoclave através da passagem de água pelas serpentinas.
- 8) A medição dos 3 parâmetros continuou durante o arrefecimento, de minuto a minuto, até os 200°C. Quando então o agitador foi desligado.
- 9) Quando a autoclave atingiu os 32°C (valor pré-determinado de escolha), recolheram-se os produtos.

5.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS OBTIDOS

5.5.1 PRODUTOS GASOSOS

5.5.1.1 *Volume do gás*

A medição do volume do gás (V_{gas}) foi feita através de um contador de gases ligado ao reactor de pirólise. À medida que o gás passava pelo contador, foi sendo registado o volume do mesmo, em m^3 de gás.

Durante esse processo recolheu-se uma amostra do gás para um saco estanque, que foi acoplado ao tubo de saída do medidor de gás. Uma vez que o saco teve o seu interior preenchido, removeu-se o mesmo, sem interromper a despressurização da autoclave, que deve ser completa antes da abertura do reactor.

5.5.1.2 *Massa volúmica do gás*

A medição dos gases foi feita num efusiómetro de Schilling, pela Norma IP 59-Método C (Petroleum, 1989) [43].

Conecta-se o saco estanque contendo gás ao densímetro, introduz-se o gás, que irá escoar no sentido ascendente, e regista-se o tempo que o gás demora para passar entre duas marcações do aparelho. A temperatura deve ser verificada no termómetro presente no densímetro. Este procedimento é feito para os dois gases, neste caso ar e produto gasoso.

Este método baseia-se no princípio de que o tempo que volumes iguais de dois gases demoram a escoar através de um pequeno orifício, nas mesmas condições, é proporcional à raiz quadrada das suas massas volúmicas. Sendo a recolha do gás feita a temperatura ambiente, não há vapor de água presente e, desta forma, pode ser utilizada a equação 5.1 [42]:

$$\frac{d_{\text{ar}}}{d_{\text{gas}}} = \frac{t_{\text{ar}}^2}{t_{\text{gas}}^2} \quad (5.1)$$

A determinação da densidade do ar é feita a partir da reacção 5.2, utilizada para gases ideais ou perfeitos:

$$d_{ar} = \frac{(P \times MW)}{(R \times T)} \quad (5.2)$$

d – massa volúmica

P – pressão

MW – peso molecular

R – constante dos gases ideais ou perfeitos

T – temperatura

Assim, conhecendo-se o tempo de passagem do gás e a massa volúmica do ar, é possível determinar a massa volúmica do produto gasoso obtido na pirólise através da equação 5.1.

5.5.1.3 *Rendimento dos produtos gasosos*

Para cálculo do rendimento gasoso foi preciso determinar a sua massa a partir da massa volúmica obtida na equação 5.1 e do volume medido do gás, para cada ensaio. Sendo a massa volúmica apresentada em kg/m^3 e o volume em m^3 , a massa será dada em kg. Para um resultado em gramas, multiplicou-se o resultado por mil, conforme verificado na equação 5.3.

$$m_{gás} = (d_{gas} \times V_{gas}) \times 1000 \quad (5.3)$$

O cálculo do rendimento gasoso é obtido pela razão entre a massa gasosa (Equação 5.3) e a massa total inicial do ensaio, que neste estudo é sempre de 300g. A reacção 5.4 apresenta o referido cálculo:

$$\text{Produto gasoso \%}(m/m) = \frac{m_{gás}}{\text{massa total}_{inicial}} \times 100 \quad (5.4)$$

Neste trabalho serão medidos apenas a densidade e o volume dos produtos gasosos obtidos a partir dos ensaios realizados. Isto porque o ASR contém cloro (~0,7%) em sua composição, impossibilitando a injeção do produto gerado no cromatógrafo sem um pré-tratamento. Visto isto, optou-se pela não caracterização do gás, uma vez que não é o foco do estudo e exigiria um tratamento específico do mesmo.

5.5.2 PRODUTOS LÍQUIDOS E SÓLIDOS

Após a saída de todo o gás e de fechada a válvula de passagem de água no sistema de arrefecimento, pode-se abrir a autoclave com o auxílio de uma chave dinamométrica. A chave deve estar calibrada com a mesma pressão (PSI) que foi utilizada para o fechamento da autoclave. A abertura dos parafusos deve ser feita sempre em formato de cruz para evitar que diferenças de pressão deformem a tampa durante a abertura.

O *liner* é retirado do reactor e pesado (p_1), recolhe-se o produto líquido decantado para um frasco e pesa-se novamente o *liner* (p_2), obtém-se um primeiro valor para a massa líquida resultante (m_{liq1}) através da equação 5.5.

$$m_{liq1} = p_1 - p_2 \quad (5.5)$$

Um primeiro valor para a massa do produto sólido resultante é calculado pela equação 5.6, sendo “ p_0 ” o peso do *liner* vazio, antes do ensaio.

$$m_{sol1} = p_2 - p_0 \quad (5.6)$$

Todos os ensaios realizados apresentaram produto sólido, porém com algumas diferenças de textura. Nos ensaios 400°/10' e 400°/30' não houve decantação de líquidos e os sólidos eram bem secos e consistentes. Nos demais ensaios o sólido era bastante pastoso. Porém, no ensaio a 400°C e 90 minutos foram identificados dois padrões de sólido. O primeiro pastoso, como nos outros ensaios, e um segundo sólido, em quantidades bem reduzidas (0,5 g), com aspecto de grafite.

5.5.2.1 Extracção sólido - líquido

A fim de corrigir as massas de sólidos e líquidos obtidas, procede-se à extracção sólido-líquido de uma pequena amostra do sólido. Este procedimento irá, através de um solvente, extrair os compostos presentes nos sólidos que, à temperatura ambiente, são líquidos. Os solventes usados foram diclorometano (DCM) e tetrahidrofurano (THF).

Para este procedimento utilizou-se a unidade de extracção automática Soxtec System HT 1043 [41]. Foram colocados aproximadamente três gramas de amostra sólida mergulhada em 50ml de DCM por duas horas e em seguida, a mesma amostra é mergulhada, por quatro horas, em 50ml de THF. Neste processo, o solvente entra em refluxo e extrai os compostos solúveis presentes na

amostra [31]. Por fim, a amostra húmida é colocada numa estufa a 55°C e pesada 24 horas depois.

O resultado obtido na extracção servirá para corrigir os valores obtidos inicialmente para os produtos sólidos e líquidos. Após extrapolar a massa líquida absorvida nos três gramas para os 300 g de massa total do ensaio ($m_{extraída}$), subtrai-se esse valor do sólido (m_{sol1}) e o adiciona no valor obtido de líquido (m_{liq1}). Obtêm-se, desta forma, os valores totais (em gramas) de líquido e sólido (m_{liqT} e m_{solT}), conforme as equações 5.7 e 5.8.

$$m_{liqT} = m_{liq1} + m_{extraída} \quad (5.7)$$

$$m_{solT} = m_{sol1} - m_{extraída} \quad (5.8)$$

5.5.2.2 *Rendimento dos produtos líquidos e sólidos*

Os cálculos para os rendimentos líquido e sólido são feitos a partir dos valores finais, m_{liqT} e m_{solT} , obtidos após a correcção da extracção sólido-líquido. As equações 5.9 e 5.10 representam os cálculos para rendimento líquido e sólido, respectivamente.

$$Produto\ líquido\ \%(m/m) = \frac{m_{liqT}}{massa\ total_{inicial}} \times 100 \quad (5.9)$$

$$Produto\ sólido\ \%(m/m) = \frac{m_{solT}}{massa\ total_{inicial}} \times 100 \quad (5.10)$$

5.5.2.3 *Fraccionamento da fase líquida por destilação*

Com o intuito de verificar se o produto líquido formado no processo teria utilidade como combustível líquido para transportes, procedeu-se a destilação fraccionada dos mesmos. Obteve-se, desta forma, duas fracções, aqui designadas por F1 e F2.

A fracção F1, ou fracção leve, com pontos de ebulição entre 35°C e 150°C, foi obtida à pressão atmosférica. Enquanto que a fracção F2, ou fracção pesada, com pontos de ebulição entre 150°C e 300°C, foi destilada à pressão reduzida (entre 30 a 80 mmHg), através da ligação de uma bomba de vácuo à instalação. Ao fazer uso de pressão reduzida, consegue-se que os compostos mais pesados atinjam o ponto de ebulição a temperaturas mais baixas, sendo possível isolar

compostos com pontos de ebulição entre 250°C e 290°C a temperaturas inferiores a 200°C, o que tornou viável a destilação destes compostos através do sistema utilizado, uma vez que a instalação não atinge as temperaturas de ebulição que seriam necessárias à pressão atmosférica.

Através da destilação fraccionada foi então possível obter dois produtos, sendo a fracção leve com pontos de ebulição próximos aos da gama da gasolina mineral (70° a 150°C) e a fracção pesada, com pontos próximos aos do *díesel* mineral (250° a 350°C).

Para cada ensaio realizado, foi destilada uma amostra de 10ml de produto líquido. Sob pressão atmosférica e iniciando à temperatura ambiente, foi destilada a primeira fracção até o sistema atingir aproximadamente os 150°C, altura em que pôde ser verificada uma alteração na cor do produto da destilação. A partir deste momento, o sistema de vácuo foi accionado e, sob pressão reduzida, foi obtida a fracção pesada, cuja destilação só se dá após os 150°C.

Foi também feita a destilação das amostras de DCM usadas na extracção dos sólidos. Neste caso, foi obtida apenas uma fracção de destilado, a fracção leve, à pressão atmosférica

Os rendimentos de cada fracção são calculados a partir da massa medida, através das equações 5.11 e 5.12, para F1 e F2, respectivamente.

$$\text{Fracção leve \% (m/m)} = \frac{m_{\text{fracção leve}}}{m_{\text{produto líquido}}} \times 100 \quad (5.11)$$

$$\text{Fracção pesada \% (m/m)} = \frac{m_{\text{fracção pesada}}}{m_{\text{produto líquido}}} \times 100 \quad (5.12)$$

5.5.2.4 Caracterização da fase líquida por cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama (GC-FID)

Os produtos líquidos, após a destilação, são analisados por cromatografia gasosa com detector de ionização de chama, a fim de se determinar, quantitativamente, os principais grupos de compostos, nomeadamente hidrocarbonetos, presente em cada uma das fracções, leve e pesada.

As análises foram realizadas no aparelho de cromatografia gasosa Thermo Trace GCn2000 equipado com um injector de temperatura programada (ITP) e um detector de ionização de chama (FID) da marca Thermo Finnigan. As leituras das cromatografias são feitas a partir do *software* Chrom-Card Trace-Focus GC da ThermoElectron.

A fracção mais leve (F1) foi analisada, num primeiro momento, em fase de vapor (sistema *headspace*). Neste processo utilizou-se uma amostra de 50µl do produto líquido destilado, que foi aquecida a uma temperatura de 50°C por aproximadamente, 15 minutos, agitada num *vortex* e novamente aquecida a 50°C por 5 minutos. A seringa utilizada para injectar o vapor no cromatógrafo sofre o mesmo aquecimento para evitar a condensação do gás quando em contacto com a seringa. Desta forma, foi injectado 1 µl de vapor no aparelho de cromatografia gasosa.

Para uma melhor validação dos resultados, a fracção líquida foi igualmente injectada no cromatógrafo em fase líquida. Para esta análise foi necessário diluir amostra em um solvente, tendo sido utilizados 30 µl de amostra em 0,5 ml de pentano (C5).

A fracção pesada (F2) foi analisada somente no estado líquido, não sendo justificável o sistema *headspace*, usado apenas para detectar compostos muito leves. Para esta fracção, a diluição em solvente foi de 20 µl de amostra em 0,5 ml de C5.

Foram injectados padrões de HC para cada um dos três grupos de injeção a fim de se identificar, por comparação, através dos intervalos dos tempos de retenção, os HC presentes em cada amostra.

Para os dois casos em que a fracção líquida foi extraída dos sólidos em DCM, as injeções no cromatógrafo foram feitas nas condições de operação do aparelho definidas para F1 líquido e F2 líquido. E, uma vez que estavam diluídas em solvente, foi preciso fazer concentrar a amostra utilizando corrente de azoto.

De forma conseguir uma boa separação e definição dos compostos à saída da coluna, os programas de operação do aparelho foram otimizados e as condições utilizadas estão expostas a seguir, na Tabela 5.8.

Tabela 5.8: Condições utilizadas no GC-FID

F1_VAPOR			
FORNO	VARIAÇÃO (°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE ESPERA (min)
	-	35	2
	3,5	100	0
	20	180	0
FID	T (°C)	Pressão do H ₂	kPa
	220		40
ITP (injetor)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tempo splitless (min)
	100	180	2,5
F1_LÍQUIDO			
FORNO	VARIAÇÃO (°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE ESPERA (min)
	-	35	5
	3,5	100	0
	20	250	8
FID	T (°C)	Pressão do H ₂	kPa
	260		40
ITP (injetor)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tempo splitless (min)
	120	250	2
F2_LÍQUIDO			
FORNO	VARIAÇÃO (°C/min)	TEMPERATURA (°C)	TEMPO DE ESPERA (min)
		35	0
	25	100	0
	6	250	0
	15	290	2
FID	T (°C)	Pressão do H ₂	kPa
	290		40
ITP (injetor)	T _{inicial} (°C)	T _{final} (°C)	Tempo splitless (min)
	120	290	2

Segundo a Tabela 5.8, a fracção F1 em forma de vapor foi injectada à uma temperatura inicial de 100°C, tendo sido o injector programado para rapidamente atingir a temperatura de 180°C (poucos segundos) e então manter esta temperatura por dois minutos e meio. O forno, onde se encontra a coluna, foi programado para manter uma temperatura inicial de 35°C durante um período isotérmico de dois minutos, seguiu-se um aumento de temperatura de 3,5°C por minuto, até atingir os 100°C, quando o aquecimento aumenta para 20°C por minuto até atingir a temperatura máxima pretendida (180°C). O FID, nesta injeção, foi operado a 220°C, tendo sido utilizado hidrogénio como gás de arraste a uma pressão de 40 kPa.

Utilizando cromatografia gasosa com detecção por ionização de chama e os tempos de retenção resultantes de cada amostra, foi possível definir intervalos de pontos de ebulição dos compostos presentes a fim de serem comparados com os pontos de ebulição dos combustíveis fósseis actualmente utilizados, nomeadamente, a gasolina mineral e o *diesel* mineral.

6. APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

As variações de temperatura e dos tempos de residência nos ensaios realizados teve por objectivo verificar em que condições a pirólise das misturas de ASR com PP-EPDM iria gerar um maior rendimento de produto líquido, cuja utilização pretendida seria o uso como combustível para transporte.

As condições operacionais foram apresentadas nas Tabelas 5.6 e 5.7, porém, uma vez que o controlo da temperatura no interior do reactor é feito manualmente, cada ensaio apresentou a sua temperatura real média, ligeiramente diferente daquela estabelecida anteriormente.

Apesar de a pressão não ter sido uma variável neste estudo, tendo os ensaios iniciado a 0,21 MPa, houve sempre um aumento de pressão no interior da autoclave em função da formação de gases, tendo sido a pressão máxima registada 4,83 MPa, no ensaio feito a 440°C com tempo de residência de 30 minutos.

A Tabela 6.1 apresenta as temperaturas médias reais, assim como a pressão média no tempo de reacção e a velocidade de aquecimento.

Tabela 6.1: Temperaturas médias reais, pressão média no tempo de reacção e velocidade de aquecimento verificadas nos ensaios efectuados

ENSAIO	Temperatura média no tempo de reacção (°C)	Pressão média no tempo de reacção (Mpa)	Velocidade de aquecimento (°C/min)
400°/10'	401,73	1,27	5,36
400°/30'	399,58	1,59	5,39
400°/60'	399,87	2,72	5,39
400°/90'	400,18	3,09	5,14
420°/30'	420,03	4,37	4,47
440°/30'	440,00	4,65	4,53

Conforme pode-se verificar na Tabela 6.1, o aumento da pressão média no tempo de reacção acompanha o aumento do tempo de residência e da temperatura da reacção, tendo sido os

ensaios com as temperaturas mais altas (420 e 440°C) os que apresentaram as maiores pressões médias.

A velocidade de aquecimento foi menor nos ensaios com temperaturas mais elevadas (420 e 440°C), devido às características do reactor utilizado, uma vez que este chega facilmente aos 400°C, mas para alcançar de temperaturas mais elevadas, apresentou alguma dificuldade.

Na Figura 6.1 é apresentada uma curva típica da variação da temperatura e da pressão no interior na autoclave durante a realização dos ensaios.

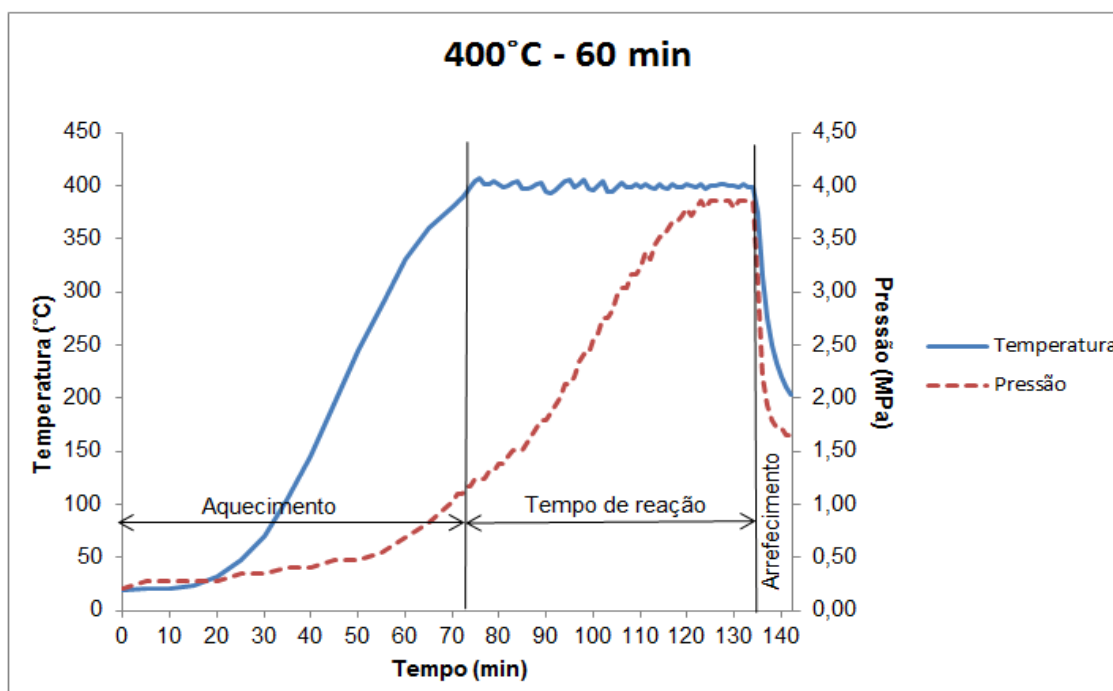


Figura 6.1: Curva típica de variação da temperatura e da pressão no interior na autoclave

O gráfico apresentado refere-se ao ensaio realizado a 400°C, com tempo de residência de 60 minutos. A velocidade média de aquecimento até a temperatura pré-estabelecida de ensaio foi de 4,78°C/min, com um desvio padrão de 3,39°C.

A pressão no interior da autoclave teve um ligeiro aumento durante o período de aquecimento, apresentando uma elevação mais acentuada durante o tempo da reacção, quando a temperatura no interior da autoclave foi praticamente constante. Esse aumento de pressão durante o tempo de reacção foi resultado da formação de gases no interior da mesma.

Após o tempo pretendido de reacção, procedeu-se ao arrefecimento rápido da autoclave e, como esperado, houve uma queda abrupta nos valores de temperatura e pressão no interior desta.

As curvas de variação de temperatura e pressão de cada ensaio são apresentadas no Anexo 1.

6.2 BALANÇO MÁSSICO AO REATOR

A massa inicial foi de 300g para todos os ensaios, numa proporção de 2:1 de PP-EPDM para ASR. O produto líquido final foi calculado utilizando as equações 5.5 e 5.7 e o produto sólido pelas equações 5.6 e 5.8, descritas nos pontos 5.5.2 e 5.5.2.1.

A Tabela 6.2 apresenta as massas iniciais, as massas dos produtos obtidos em cada ensaio realizado e o erro de fecho calculado pela diferença entre a massa que entrou e a massa dos produtos, conforme a equação 6.1.

$$\text{Erro de fecho} = (m_{ASR} + m_{PP-EPDM}) - (m_{liqT} + m_{solT} + m_{gas}) \quad (6.1)$$

Tabela 6.2: Massa dos produtos obtidos e erro de fecho associado.

ENSAIO	ASR (g)	PP-EPDM (g)	Massa de produto líquido (g)	Massa de produto sólido (g)	Massa de produto gasoso (g)	Erro de fecho relativo (%)
400°/10'	100	200	83,1	198,7	18,2	0,0
400°/30'	100	200	127,2	130,8	26,9	5,0
400°/60'	100	200	194,8	47,2	39,9	6,0
400°/90'	100	200	167,7	68,8	46,0	5,8
420°/30'	100	200	131,5	77,5	62,2	9,6
440°/30'	100	200	142,0	74,5	71,5	4,0

No ensaio 400°C/10', o produto obtido na pirólise foi, num primeiro momento, um sólido muito consistente que ficou retido nas serpentinas do reactor, não podendo ser quantificado através da pesagem do *liner*. Desta forma, considerou-se que a massa de sólido (m_{sol1}) obtida era a diferença entre as massas de entrada (300 g) e a massa de gás produzido (ponto 5.5.1.2). Uma vez que os cálculos foram feitos desta forma, este ensaio não poderia apresentar erro de fecho. Foi depois possível verificar produto líquido neste ensaio através do procedimento explicado no item 5.5.2.1.

Os erros de fecho associados aos balanços mássicos efectuados não ultrapassam os 10% em nenhum dos ensaios realizados, sendo considerados aceitáveis.

6.3 RENDIMENTOS DOS PRODUTOS

A partir das massas dos produtos líquidos, sólidos e gasosos, expostas no ponto anterior, foram calculados os rendimentos mássicos dos mesmos através das equações 5.9, 5.10 e 5.4 (pontos 5.5.2.2 e 5.5.1.3), respectivamente.

Em dois dos ensaios realizados não houve decantação de líquido após a pirólise, tendo sido este contabilizado após a extracção dos sólidos.

As análises destes rendimentos foram feitas em função dos parâmetros investigados neste estudo. A seguir são apresentados os resultados verificados com as variações do tempo de residência e da temperatura efectuadas.

6.3.1 VARIAÇÃO DO TEMPO DE RESIDÊNCIA

Foram estudados quatro tempos de residência (10, 30, 60 e 90 minutos) à temperatura de 400°C. Os rendimentos associados são expostos na Figura 6.2.

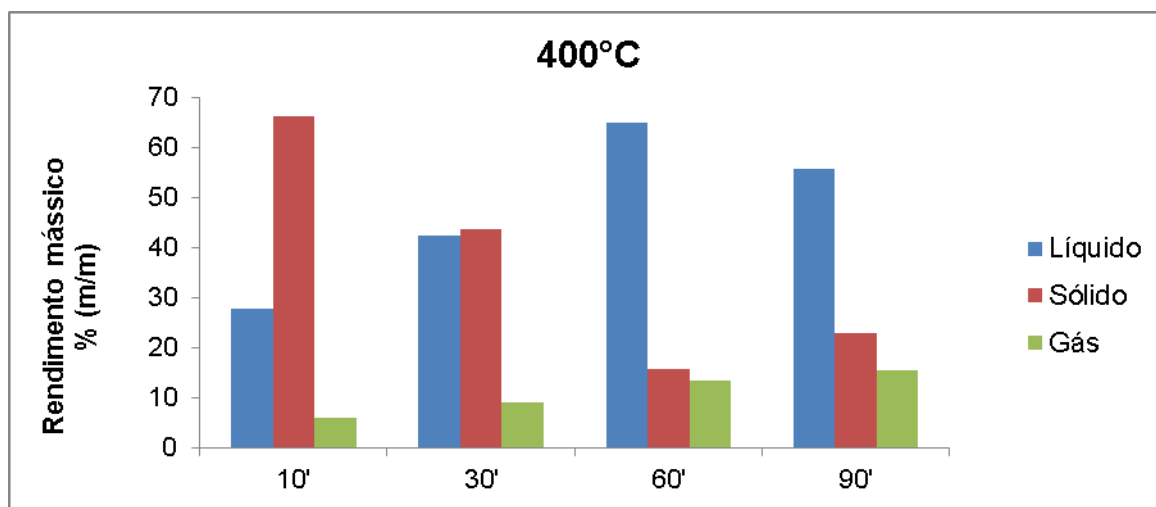


Figura 6.2: Rendimentos associados à variação dos tempos de residência

Nos ensaios com tempo de reacção entre 10 e 60 minutos, verifica-se um aumento nas fases líquidas e gasosas e uma redução da fase sólida, sendo porém predominante o produto sólido no ensaio 400°/10' e o produto líquido em 400°/60'. Este comportamento dos rendimentos é consequência da quebra molecular, resultando em compostos mais leves.

Seguindo esta tendência, seria de se esperar que, o aumento do tempo de residência para 90 minutos levaria a uma maior formação da fase líquida, redução dos sólidos e aumento dos gases. Porém, somente a fase gasosa teve o comportamento esperado. A fase líquida sofreu uma redução de rendimento e houve maior produção de sólidos, o que poderia ser explicado pela

presença de reacções de recombinação molecular, voltando a formar compostos mais pesados, em tempos de residência mais longos.

Num estudo de pirólise de PP-EPDM realizado por Brás [41], a uma pressão inicial constante de 0,34 MPa, temperatura de 400°C e com tempos de residência de 0,02, 5, 10 e 15 minutos, predominou a produção de líquidos, os quais aumentaram muito sutilmente com o aumento do tempo de residência, mantendo-se inalterado entre 10 e 15 minutos. Os produtos sólidos sofreram uma queda acentuada entre 0,02 e 5 minutos, prosseguindo com uma ténue redução até os 15 minutos. Os produtos gasosos mantiveram-se praticamente constante, com valores muito baixos.

Uma comparação dos resultados obtidos no presente trabalho e naqueles obtidos por Brás [41], evidenciam a influência exercida pela utilização de ASR nos produtos adquiridos em função do tempo de residência. A adição de ASR ao PP-EPDM resultou numa diminuição da produção de líquidos e num aumento na produção de sólidos e gases, mantendo porém a relação inversa entre sólidos e líquidos, ou seja, fase líquida cresce a medida que a fase sólida diminui, com o aumento do tempo de residência.

6.3.2 VARIAÇÃO DA TEMPERATURA

Mantendo-se o tempo de residência constante, 30 minutos, variou-se as temperaturas em 400, 420 e 440°C. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 6.3.

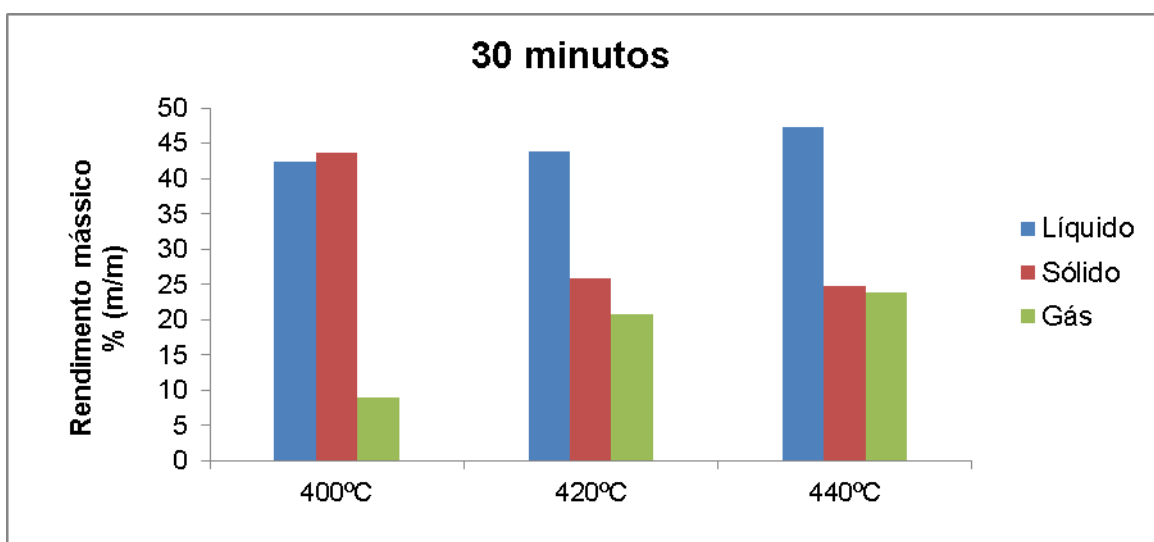


Figura 6.3: Rendimentos associados à variação da temperatura

Conforme se pode verificar, a temperatura de reacção afectou consideravelmente os rendimentos obtidos das reacções de pirólise. O aumento da temperatura resultou num ganho de produtos líquidos e gasosos e perda de sólidos. O aumento do rendimento gasoso foi mais significativo

entre os ensaios à 400 e 420°C. Observa-se também, a redução do rendimento sólido, bastante acentuada entre 400 e 420°C, não tendo apresentado grande variação entre 420 e 440°C.

O comportamento apresentado pelos produtos indica o predomínio das reacções de *cracking* entre 400 e 440°C, tendo sido mais acentuada entre 400 e 420°C, o que indica que a maior parte dos compostos leves se formam entre estas temperaturas.

Apesar dos melhores resultados terem sido obtidos a 440°C, o aumento verificado dos rendimentos líquidos (de 43% para 47%) não justifica o maior gasto de energia. Desta forma, concluiu-se que, para a presente mistura a temperatura mais favorável são os 400°C.

Brás [41] variou as temperaturas em 350, 380, 400 e 430°C, com tempo de residência de 10 minutos, a 0,34 MPa, nos ensaios de pirólise realizados em PP-EPDM. Os resultados foram um acréscimo dos produtos líquidos com o aumento da temperatura, até os 400°C, com um ligeiro declínio a 430°C. Os sólidos sofreram redução acentuada até os 400°C e muito ténue até os 430°C. Os gases não apresentaram variações significativas, porém, sendo superiores aos sólidos à 430°C.

A redução da fase líquida após os 400°C como consequência do aumento dos gases, apresentada no estudo de Brás, não foi verificada no presente estudo.

Estudos realizados por [26,38,40] corroboram esse comportamento nos produtos obtidos por pirólise de ASR ao se variar a temperatura da reacção. À medida que a temperatura aumenta a partir dos 400°C, o rendimento líquido cresce, em detrimento do sólido. Esta característica foi verificada nos estudos citados até a temperatura de 500°C [40] e 600°C [26]. Tendo havido, a partir dos 700°C [40] e 800°C [38], uma redução dos rendimentos líquidos e um aumento do produto gasoso, comportamento esperado a temperaturas mais elevadas em que predomina a formação de gases.

Numa relação entre a variação do tempo de residência e da temperatura, observa-se que o melhor rendimento se deu no ensaio realizado à 400°C, com tempo de reacção de 60 minutos. Este ensaio apresentou o maior rendimento líquido (64,9%) e o menor rendimento sólido (15,7%), dentre todos os ensaios realizados.

Na Tabela 6.3 são apresentados os rendimentos obtidos nos ensaios à 400°C e tempos de residência de 10 minutos para PP-EPDM e 30 minutos para ASR e para a mistura realizada no presente estudo, a fim de se visualizar o papel que cada material exerce na mistura.

Tabela 6.3: Rendimentos obtidos nos ensaios à 400°C e com tempos de residência de 10 minutos para PP-EPDM e 30 minutos para ASR e mistura* [40, 41]

Parâmetros	PP-EPDM [41]	ASR leve [40]	Mistura *
Tempo de reacção (min)	10	30	30
Temperatura de reacção (°C)	400	400	400
Rendimento mássico (% m/m)			
Sólidos	0	69,4	43,6
Líquidos	93,5	7,1	42,4
Gasosos	4,5	23,5	9

* Mistura de 2 partes de PP-EPDM com 1 parte de ASR leve

Visto a maior resistência apresentada pelo ASR na sua conversão em líquidos, é necessário um maior tempo de residência. Este factor vai permitir uma maior interacção entre as moléculas de PP-EPDM, já em fase líquida, com o ASR, favorecendo a transferência de calor ao material que ainda se encontra na fase sólida. Ao se comparar os resultados de De Marco *et al.* [40] e Brás [41] com os aqui obtidos, é possível verificar o auxílio prestado pelo PP-EPDM ao ASR no que se refere ao incremento dos rendimentos líquidos.

6.4 ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS

6.4.1 MASSA VOLÚMICA DOS GASES

As massas volúmicas dos produtos gasosos foram determinadas conforme o método descrito no ponto 5.5.1.2, a uma temperatura média de 22,2°C. Os valores obtidos em cada ensaio de pirólise podem ser observados na Tabela 6.4.

Tabela 6.4: Massa volúmica dos produtos gasosos obtidos das reacções de pirólise

ENSAIO	Massa volúmica (Kg/m ³)
400°/10'	1.31
400°/30'	1.42
400°/60'	1.33
400°/90'	1.32
420°/30'	1.24
440°/30'	1.26

Verifica-se um aumento acentuado da massa volúmica do gás no ensaio feito a 400°C com 30 minutos de residência. Esta característica manteve-se tanto quando se variou o tempo de residência como quando a variável foi a temperatura de reacção. Entretanto, não foi possível fazer qualquer relação entre o valor encontrado no ensaio 400°C/30' com os demais.

6.5 ANÁLISE DOS PRODUTOS LÍQUIDOS

6.5.1 RENDIMENTOS DA DESTILAÇÃO

Foi feita uma destilação fraccionada dos líquidos resultantes das pirólises, obtendo-se uma fracção leve, designada por F1 e uma fracção pesada (F2), conforme explicitado no ponto 5.5.2.3 do presente trabalho.

Foram também destiladas as amostras de DCM provenientes da extracção dos sólidos. Neste caso obteve-se apenas uma fracção, leve. Entretanto, não foi possível verificar uma relação entre a variação de temperatura da reacção ou do tempo de residência, com os rendimentos obtidos da destilação do DCM utilizado na extração sólido-líquido.

A seguir são apresentados os resultados da destilação fraccionada, obtidos a partir dos cálculos de rendimentos utilizando as equações 5.11 e 5.12, anteriormente expostas.

6.5.1.1 *Rendimento dos produtos com destilação fraccionada*

Em todas as destilações realizadas verificaram-se perdas nos rendimentos. Uma possível explicação para tal seria a volatilização dos compostos no momento da destilação, uma vez que os líquidos destilados apresentavam, em sua maioria, hidrocarbonetos muito leves. Os compostos que ficaram retidos nos tubos de condensação do destilador podem também ter sido representativos, uma vez que foram utilizados volumes muito pequenos de amostra.

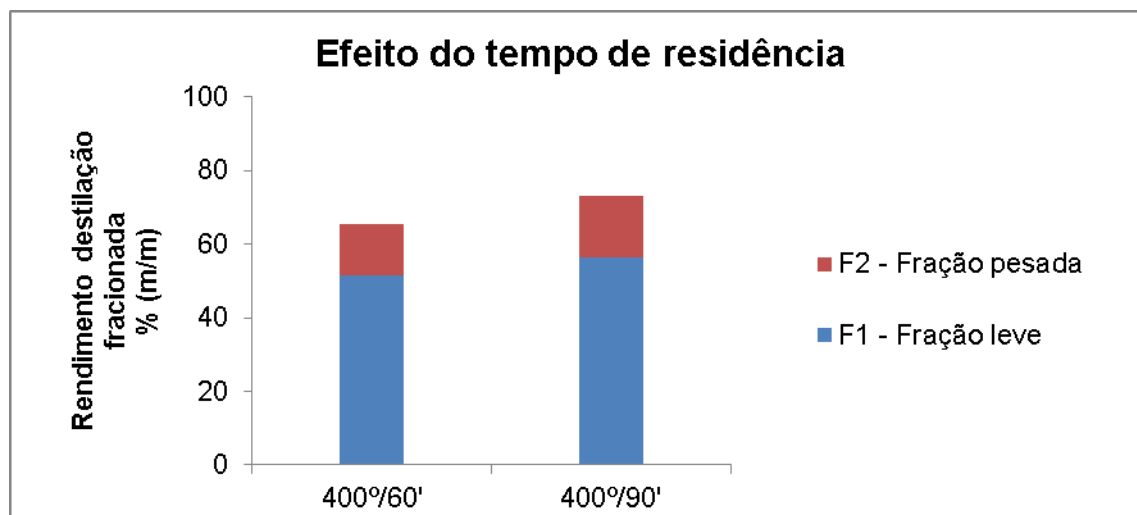


Figura 6.4: Rendimento da destilação fracionada em função do tempo de residência

O aumento do tempo de residência (Figura 6.4) foi traduzido pelo aumento das frações F1 e F2. A maior proporção na variação verificada em F2 pode ser um indicativo daquilo que já foi referido durante a análise dos rendimentos da pirólise, a presença de reacções de recombinação. E o ligeiro aumento de F1 seria a presença, em menor escala, de reacções de *cracking*.

Nos resultados obtidos por Brás [41], em seu estudo de pirólise de PP-EPDM, o maior o tempo de reacção se traduziu numa maior extensão da quebra das ligações, originando produtos de menor massa molecular. Esta diferença de resultado a partir da análise do aumento do tempo de residência pode ser consequência dos baixos tempos usado por Brás [41], os quais variaram de cinco a 15 minutos. Com tempos tão mais curtos, não seriam esperadas reacções de recombinação como as verificadas no ensaio com 90 minutos de residência do presente estudo.

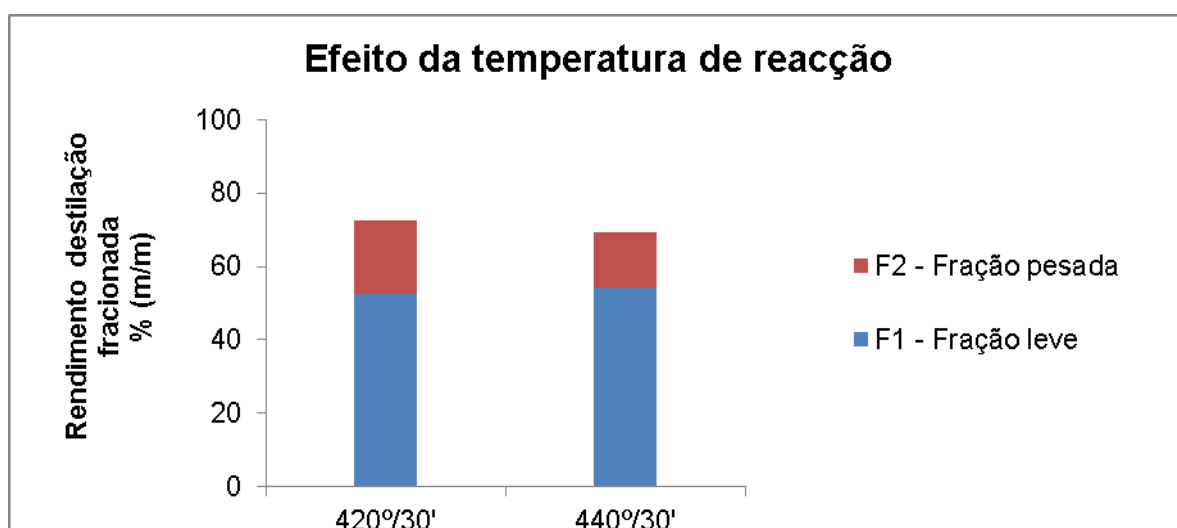


Figura 6.5: Rendimento da destilação fracionada em função da temperatura de reacção.

A Figura 6.5 demonstra que o aumento da temperatura de reacção gera um aumento de F1 e uma redução de F2. As evoluções dos rendimentos líquidos e gasosos verificadas entre 420 e 440°C, e a redução de F2 e aumento de F1, podem ser indicativos da conversão das moléculas do líquido com maior peso noutras mais leves, como também, da quebra de moléculas líquidas, que passam à fase gasosa.

O efeito da temperatura de reacção na destilação fraccionada dos líquidos de pirólise de PP-EPDM obtidos por Bras [41] resultou no aumento das duas fracções (F1 e F2). Este comportamento foi explicado pela autora como possíveis reacções de *cracking*, uma vez que os rendimentos da pirólise apresentaram aumento da fase gasosa em detrimento das fases sólidas e líquidas entre temperaturas de 400 e 430°C.

A diferença verificada no comportamento de F2 entre este estudo e o de Bras [41] poderia ser explicada pela maior facilidade na quebra de moléculas de PP-EPDM, em comparação àquelas existentes nos diversos materiais que compõem o ASR, tais como a borracha e alguns tipos de plástico.

6.5.2 ANÁLISE DA FASE LÍQUIDA POR CROMATOGRAFIA GASOSA COM DETECÇÃO POR IONIZAÇÃO DE CHAMA (GC-FID)

As fracções leves e pesadas resultantes das destilações foram analisadas em GC-FID, técnica capaz de analisar compostos com ponto de ebulição até 380°C. A fracção leve (F1) foi analisada em *headspace* e em fase líquida, e a pesada (F2) em fase líquida, conforme indicado no ponto 5.5.2.4.

A fim de se conhecer o perfil cromatográfico e estimar a volatilidade dos componentes presentes na fracção leve e pesada, obtidas após a destilação, as fases líquidas dos ensaios, assim como os líquidos obtidos da extracção sólido-líquido dos ensaios que não apresentaram fase líquida num primeiro momento, nomeadamente os ensaios 400°/10min e 400°/30min, foram submetidos à técnica GC-FID.

Foram injectados padrões cromatográficos com concentrações conhecidas dos grupos de HC que se pretendia identificar nas amostras. Ao se comparar os tempos de retenção obtidos nos padrões, com aqueles obtidos nas análises da amostra F1 e F2 de cada ensaio, foi possível identificar e quantificar os HC presentes nas mesmas. São apresentados alguns exemplos de cromatograma no Anexo II.

A quantificação das percentagens relativas a cada grupo de HC presentes nas amostras foi calculada através do somatório das áreas cromatográficas relativas em cada intervalo de tempos de retenção considerado, um procedimento adaptado do método referido na Norma ASTM D2887 [43]. Desta forma, torna-se mais correto afirmar que foram identificados os compostos que

apresentaram o mesmo intervalo de tempo de retenção que os HC injectados como padrão, que não serão necessariamente os mesmo HC, mas compostos com número de carbonos e volatilidade semelhantes.

Os tempos de retenção obtidos para cada padrão injectado, assim como os pontos de ebulição de cada HC são apresentados nas Tabelas 6.5, 6.6 e 6.7 para as injeções F1 em vapor,

Tabela 6.5: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções leves, em forma de vapor (*headspace*).

F1_VAPOR		
HC	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de retenção (min)
< C5	< 36	< 2,08
C5-C6	36 - 69	2,08 - 3,42
C6-C7	69 - 98	3,42 - 6,07
C7-C8	98 - 125	6,07 - 10,13
C8-C9	125 - 151	10,13 - 14,89
> C9	> 151	> 14,89

Tabela 6.6: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções leves.

F1_LÍQUIDO		
HC	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de retenção (min)
< C6	< 69	< 4,34
C6 - C7	69 - 98	4,34 - 7,03
C7 - C8	98 - 125	7,03 - 12,19
C8 - C9	125 - 151	12,19 - 17,71
C9 - C10	151 - 174	17,71 - 22,94
C10 - C11	174 - 196	22,94 - 26,07
C11 - C12	196 - 216	26,07 - 27,62
> C12	> 216	> 27,62

Tabela 6.7: Pontos de ebulição e tempos de retenção referentes a cada intervalo de HC injectado como padrão para as análises das fracções pesadas.

F2_LÍQUIDO		
HC	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de retenção (min)
< C10	< 174	< 6,78
C10 - C12	174 - 216	6,78 - 11,00
C12 - C14	216 - 253	11,00 - 15,58
C14 - C16	253 - 287	15,58 - 19,94
C16 - C18	287 - 317	19,94 - 23,83
> C18	> 317	> 23,83

Nos pontos que seguem, será discutido o comportamento dos HC em função das condições experimentais estudadas, através dos resultados obtidos nas análises por GC-FID.

Importante ressaltar que, apesar de usados os valores dos cromatogramas feitos a partir do DCM para se fazer as análises, é preciso ter atenção a validade dos mesmos, uma vez que não foram obtidos dos líquidos produzidos directamente pela pirólise.

6.5.2.1 Fracção leve

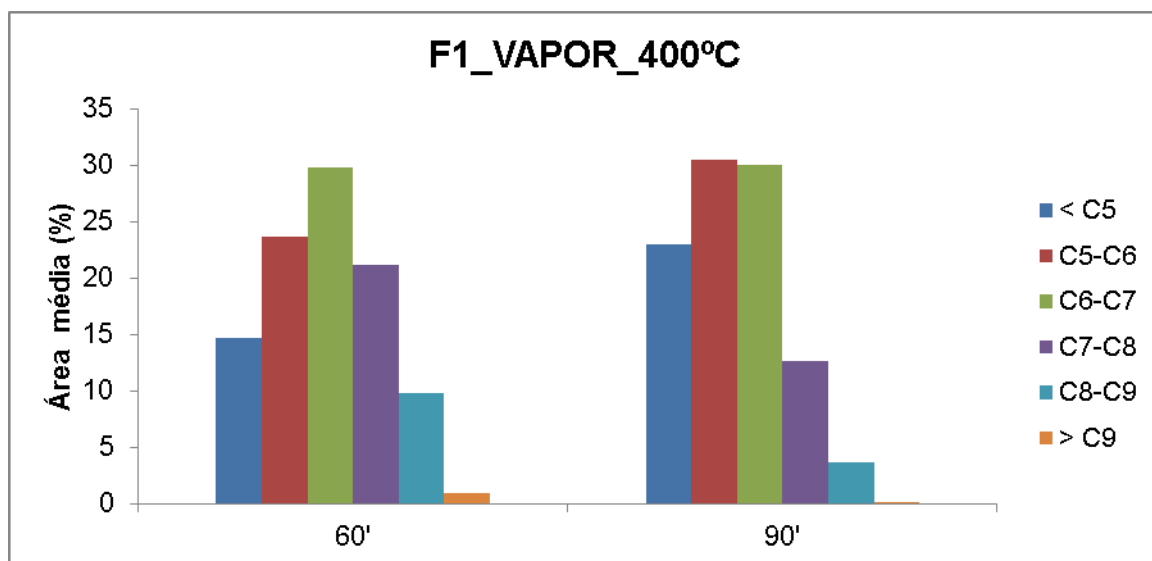


Figura 6.6: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das fracções leves (*headspace*) na análise por GC-FID.

Na Figura 6.6, percebe-se uma redução dos hidrocarbonetos a partir do C7 e um aumento dos HC C6, C5 e inferiores, no ensaio 400°/90', comparativamente ao ensaio 400°/60'. Este comportamento evidencia que o aumento no tempo de residência da matéria no interior da autoclave, à 400°C, acarreta numa quebra das moléculas maiores, produzindo compostos com menor número de carbonos. À esta temperatura predominam as reacções de cracking em moléculas mais leves, o que pode ser verificado pelo não aumento do intervalo C7-C9, uma vez que moléculas maiores não foram partidas.

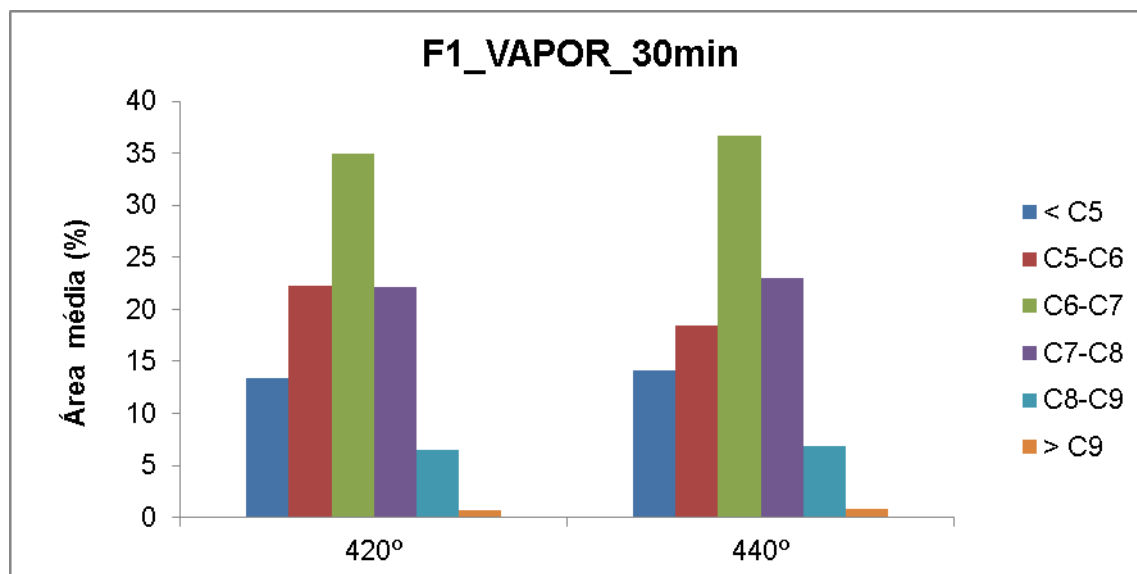


Figura 6.7: Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das fracções leves (*headspace*) na análise por GC-FID

Ao aumentar a temperatura de 420°C para 440°C (Figura 6.7), verifica-se uma redução no intervalo de hidrocarbonetos C5-C6 como possível consequência da quebra dessas moléculas, que passam a vapor. Os aumentos nos intervalos entre C6 e C9 pode ser resultado de reacções de *cracking* em moléculas maiores. Desta forma, observa-se que o aumento da temperatura favorece as reacções de *cracking* e, na medida em que a temperatura aumenta, mais compostos maiores são partidos, gerando moléculas menores.

A formação de gases observada está de acordo com o aumento do rendimento gasoso verificado nos ensaios de pirólise em que se variou a temperatura.

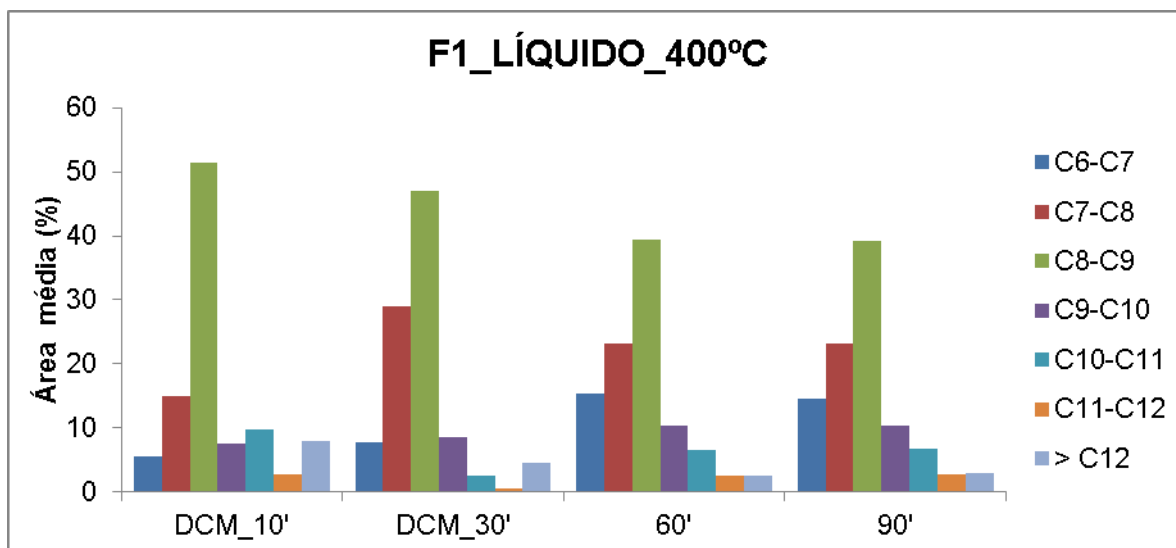


Figura 6.8: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das frações leves por GC- na análise FID

Conforme observado na Figura 6.8, em todos os ensaios feitos a 400°C, o intervalo de hidrocarbonetos predominante foi C8-C9, com ponto de ebulição entre 125 e 151°C. Em seguida tem-se o intervalo C7-C8 (98°C-125°C).

Nos ensaios com 10 e 30 minutos a variação se deu sobretudo pela quebra das moléculas dos compostos mais leves. Comportamento que, conforme anteriormente verificado, resulta da maior incidência de reacções de *cracking* em moléculas com menor número carbonos em sua estrutura, à 400°C. A tendência não se manteve até os 90 minutos por conta das reacções de recombinação que passam a acontecer quando o tempo de residência ultrapassa um valor óptimo.

Pode-se verificar uma grande semelhança nos ensaios a 400°C com tempo de residência de 60 e 90 minutos, o que pode ser consequência de reacções simultâneas de *cracking* e recombinação, conforme os resultados da destilação e dos rendimentos pareceram indicar.

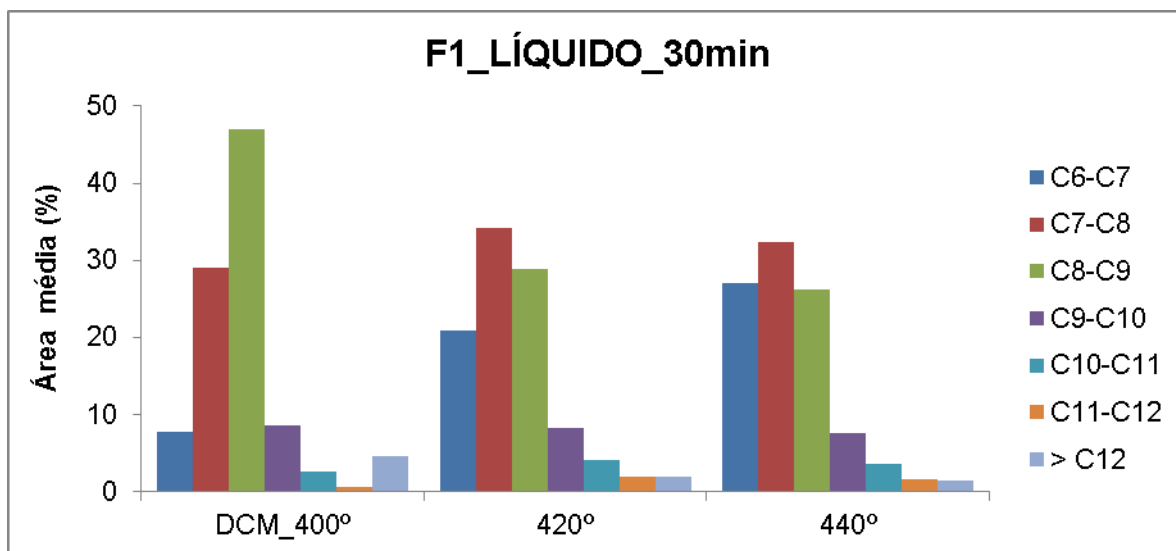


Figura 6.9: Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das frações leves na análise por GC-FID

Ao se manter o tempo de retenção em 30 minutos, e variar a temperatura (Figura 6.9), percebe-se que o intervalo C8-C9 (com pontos de ebulição entre 125 e 151°C), predominantes à 400°C, reduz, e o intervalo de C7-C8 (98-125°C) passam a prevalecer com o aumento da temperatura para 420°C e 440°C. Esta variação é resultado das sucessivas reacções de *cracking* que ocorrem com o aumento da temperatura.

Nota-se uma diferença mais acentuada entre os ensaios à 400 e 420°C, provavelmente explicada pela maior ocorrência de quebra de moléculas mais leves a estas temperaturas. Entre 420 e 440°C a variação é mais ténue uma vez que, em temperaturas mais elevadas favorecem as reacções de *cracking* também em moléculas mais pesadas.

O aumento dos compostos C6-C7 (69-98°C) foi também verificado nas análises GC-FID realizadas em *headspace*, confirmando a quebra de moléculas mais pesadas, e também a maior formação de gases com o aumento das reacções de *cracking* em todos os intervalos de HC verificados na fracção 1.

6.5.2.2 Fracção pesada

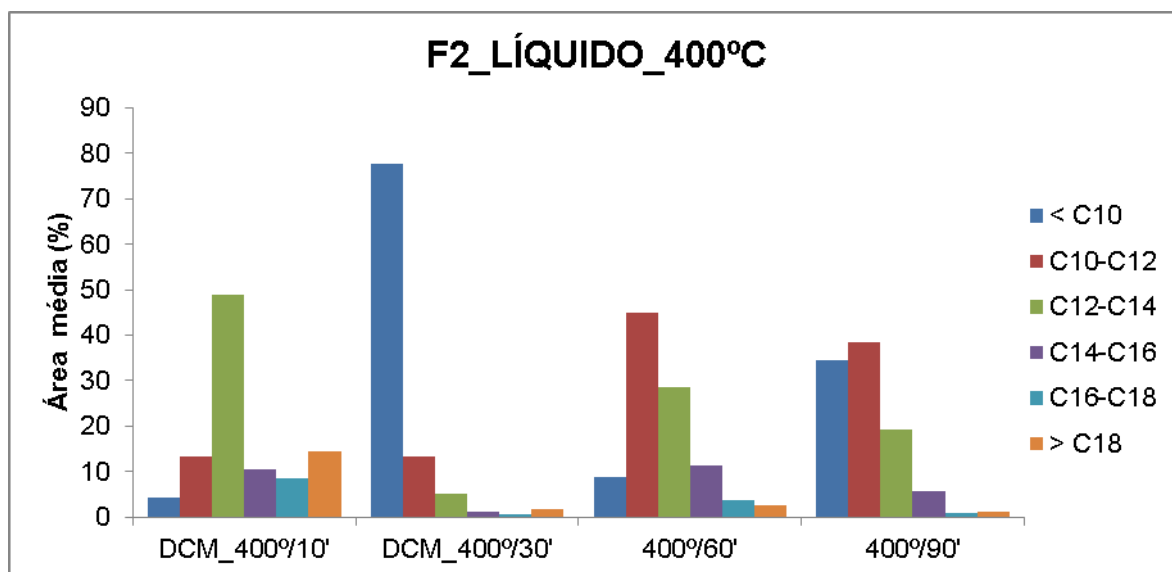


Figura 6.10: Efeito do tempo de residência nas diferentes gamas de HC das fracções pesadas por na análise GC-FID

As análises dos HC presentes nas fracções pesadas demonstraram que mantida a temperatura a 400°C (Figura 6.10), a cada tempo de residência, um intervalo diferente de HC foi predominante. Nos ensaio com 10 minutos de residência predominou o intervalo C12-C14 (com pontos de ebulição entre 174 e 216°C), aos 30 minutos, os HC abaixo do C10 se destacaram, indicando que predominaram compostos leves neste ensaio. Este comportamento pode ter sido uma consequência das reacções de *cracking* que predominaram até o ensaio de 30 minutos.

Nos ensaios de 60 e 90 minutos o intervalo C10-C12 (174-216°C) número é predominante, variação resultante da concomitância de reacções de *cracking* com reacções de recombinação. Resultados que corroboram com aqueles dos rendimentos dos produtos da pirólise e das destilações fraccionadas, nos quais verificou-se uma redução das reacções de *cracking* e um aumento das de recombinação com o aumento do tempo de residência.

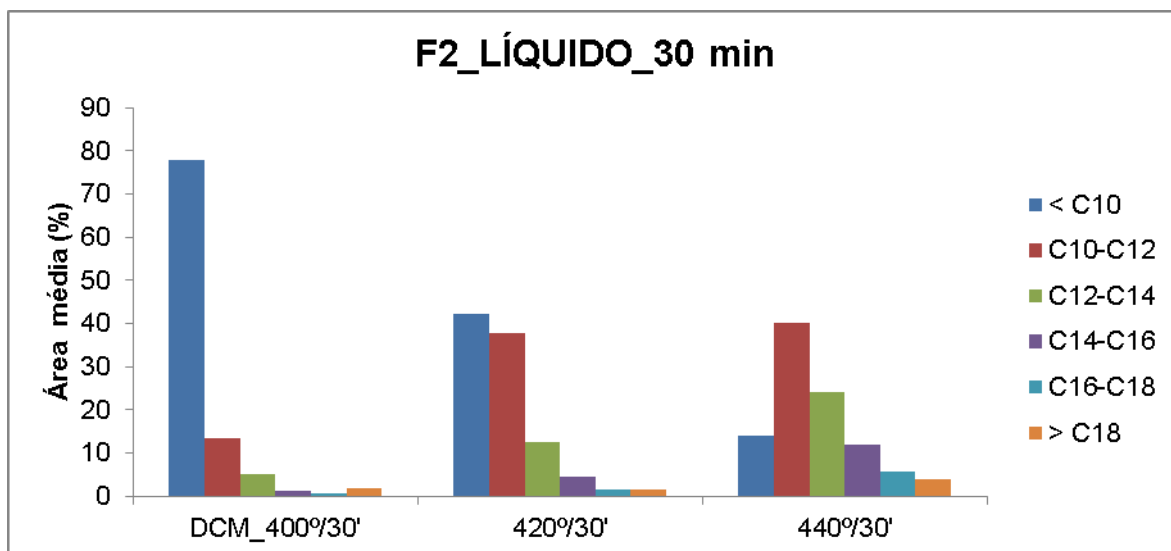


Figura 6.11:Efeito da temperatura nas diferentes gamas de HC das fracções pesadas na análise por GC-FID

Ao manter-se o tempo de residência em 30 minutos (Figura 6.11), a quantidade de hidrocarbonetos inferiores a C10, que predomina aos 400°C, reduz à medida que se aumentam as temperaturas, enquanto que o intervalo C10-C12 aumenta, tornando-se predominante no ensaio a 440°C.

O aumento das reacções de *cracking* acompanhou o aumento da temperatura e, conforme os rendimentos verificados dos ensaios de pirólise, fazendo com que mais moléculas maiores partissem e moléculas mais pequenas vaporizassem.

7. CONCLUSÃO

A importância do conceito de sustentabilidade vem crescendo ao longo do tempo. E, neste âmbito surge a questão do destino dos resíduos. O crescimento da produção mundial de veículos tem gerado uma quantidade crescente de veículos descartados. Uma parcela deste resíduo é reaproveitada ou reciclada, porém o ASR, que corresponde a 25%, em peso, de um VFV, tem como destino final os aterros.

Para minimizar a dependência energética em relação aos combustíveis fósseis e ajudar a reduzir as quantidades de resíduos surgem as tecnologias Waste-to-Energy (WTE), que se caracterizam pelo uso dos resíduos para produzir energia. Esta abordagem tem sido apontada como uma solução para o problema do acúmulo de resíduos e do aumento da necessidade energética esperada em todo o mundo.

Neste sentido, foi decidido estudar, no presente trabalho, a potencialidade da utilização dos produtos líquidos, obtidos a partir da pirólise de resíduos de VFV, como combustíveis para transporte, nomeadamente a gasolina e o gásóleo.

Estudos anteriores de realização de pirólise com ASR apresentaram predomínio de rendimentos sólidos. Sendo o objetivo deste trabalho a produção de líquidos, utilizou-se também resíduos de pára-choques em estudo de pirólise anterior, apresentou predominantemente produtos líquidos.

Foram então estudados os efeitos da temperatura (de 400 a 440°C) e do tempo de residência (de 10 a 90 minutos) nas amostras, verificando-se os rendimentos obtidos nos ensaios, os rendimentos dos produtos líquidos destilados e a análise quantitativa das gamas de hidrocarbonetos presentes. Na análise dos rendimentos da pirólise, em função do aumento do tempo de residência, foi observado que tempos menores favorecem as reacções de *cracking*, com formação crescente de produtos líquidos até os 60 minutos. A redução do rendimento líquido e o aumento do sólido verificado no ensaio a 90 minutos foram interpretados como consequência de reacções de recombinação. E o ligeiro aumento do produto gasoso indicou a presença, ainda que em menor escala, de reacções de *cracking*.

O comportamento nos rendimentos verificado na variação do tempo de residência foi reforçado com os resultados da destilação fraccionada, traduzidos no aumento tanto da fracção leve (F1) como da fracção pesada (F2), que também indicaram a presença simultânea de reacções de *cracking* e recombinação em tempos de residência mais longos.

Através da técnica de cromatografia gasosa GC-FID, foi verificado o predomínio de compostos leves e o não aumento de compostos mais pesados com o aumento do tempo de residência. Este

resultado reafirmou a passagem do predomínio de reacções de cracking em tempos de reacção menores, para um predomínio de reacções de recombinação em tempos mais longos.

Para o efeito da temperatura de reacção, a análise dos rendimentos caracterizados pelo aumento da proporção dos volumes líquidos e gasosos em detrimento do sólido, foi interpretado como um indicativo do aumento das reacções de *cracking* a temperaturas mais elevadas.

O aumento de F1 e a redução de F2, observados com o aumento da temperatura de reacção nos rendimentos da destilação, podem ser uma confirmação do aumento das quebras de moléculas maiores nos ensaios com temperaturas mais elevadas.

Os resultados do GC-FID verificados nas injeções de F1 em *headspace*, F1 na forma líquida e F2 também na forma líquida, foram caracterizados por uma contínua redução das gamas de HC mais pesados, seguidos pela redução dos mais leves com o aumento da temperatura. Esse comportamento pode ser um indicador de que compostos com cadeias de carbono maiores partem, tornando-se mais pequenos e compostos mais leves partem, tornando-se gasosos.

Relativamente aos rendimentos líquidos, sólidos e gasosos, o ensaio que apresentou o melhor resultado, tendo-se também em consideração os gastos energéticos associados ao maior tempo de residência e à maior temperatura, foi aquele realizado aos 400°C com 60 minutos de residência.

Foi verificado um predomínio de C6-C7 em temperaturas mais elevadas nos cromatogramas oriundos das injeções em *headspace*; C8-C9 nas injeções F1 em líquido dos ensaios a 400°C e C7-C8 nos ensaios a 420 e 440°C. Estes valores coincidem com aqueles encontrados na gasolina mineral, na qual predominam os HC entre C7-C8 (~31%) seguidos pela gama C3-C6 (~22%) [44].

O gasóleo mineral apresenta predomínio de HC C10-C15 (~41%) e superiores a C15 (~35%). Entretanto a fracção mais pesada obtida neste estudo apresentou um predomínio de compostos inferiores a C12 na maior parte dos ensaios, tendo sido verificada sua presença nos ensaios com elevadas temperaturas (440°C) e maiores tempos de residência (60 e 90 minutos). Porém, em valores absolutos, essa gama um pouco mais pesada representou em média de 15 a 20% da amostra [45].

As análises realizadas demonstraram que o aumento da temperatura favorece as reacções de *cracking* e que tempos de residência muito longos dão lugar a reacções de recombinação, tendo sido o ensaio realizado à 400°C/60' aquele que apresentou melhor rendimento líquido e também uma fracção leve caracterizada pela maior presença de hidrocarbonetos entre C6-C9. Visto os rendimentos da pirólise, os valores da gasolina e do gasóleo e o predomínio de HC leves nos ensaios apresentados neste estudo, pode-se dizer que a pirólise da mistura de ASR com PP-EPDM apresentou condições favoráveis para a produção de combustíveis líquidos para transportes, nomeadamente, substitutos para a gasolina.

Porém, a afirmação do exposto no parágrafo anterior só será possível com a continuação dos estudos aqui iniciados, nomeadamente a análise qualitativa em cromatografia gasosa com espectrometria de massa (GC-MS), assim como o estudo dos parâmetros inerentes a caracterização dos combustíveis para transporte, tais como densidade, viscosidade, ponto de inflamação e índice de cetano.

Propõem-se também estudar a fundo a relação entre as injeções feitas em *headspace* e aquelas feitas em líquido, de forma a conhecer a real viabilidade do uso de tal técnica para a identificação de compostos muito voláteis.

Os ensaios realizados, conforme indicado, geraram produtos sólidos que não foram analisados, uma vez que não eram relevantes para este estudo. Entretanto, seria interessante conhecer a composição dos mesmos a fim de identificar possíveis vias de reciclagem e reutilização.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] Martinho, M. G., Gonçalves, M. G., Vieira, A. I. (2011) *Gestão Integrada de Resíduos*. Universidade Aberta.
- [2] Lista Europeia de Resíduos de acordo com a Portaria n.º 209/2004, de 03 de Março de 2004.
- [3] Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho nº 2000/53/CE, de 18 de Setembro de 2000, relativa aos veículos em fim de vida.
- [4] República Portuguesa (2007) *PERSU II – Plano Estratégico para os Resíduos Sólidos Urbanos (2007 – 2016)*. Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional. Portugal.
- [5] Decreto-Lei n.º 64/2008, de 8 de Abril de 2008, que estabelece o regime jurídico da gestão de veículos e de veículos em fim de vida.
- [6] Decreto-Lei n.º 196/2003 de 23 de Agosto de 2003, que estabelece as regras básicas de gestão de resíduos.
- [7] Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de Junho de 2011, que altera o regime especial da gestão de resíduos.
- [8] Decreto-Lei n.º 178/2006 de 5 de Setembro de 2006, que estabelece o regime geral da gestão de resíduos.
- [9] Directiva do Parlamento Europeu e do Conselho nº 2009/28/CE de 23 de Abril de 2009, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis.
- [10] Nourreddine, M. (2006) *Recycling of auto shredder residue*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 139, pp. 481–490.
- [11] Morselli, L., Santini, A., Passarini, F., Vassura, I. (2010) *Automotive shredder residue (ASR) characterization for a valuable management*. Waste Management, Vol. 30, pp. 2228–2234.
- [12] Decreto-Lei n.º 239/97 de 09 de Setembro de 1997, que estabelece as regras a que fica sujeita a gestão de resíduos.
- [13] Decreto-Lei n.º 85/2005 de 28 de Abril de 2005, que estabelece o regime a que fica sujeita a incineração e a co-incineração de resíduos.
- [14] Disponível em: www.valorcar.pt (Acesso em 2012)

- [15] Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida (2011) *Relatório de actividades*.
- [16] Disponível em: www.brasilpnuma.org.br/saibamais/planeta.html (Acesso em 2012)
- [17] Disponível em: <http://oica.net/category/production-statistics/> (Acesso em 2012)
- [18] UNEP – United Nations Environment Programme (2002) *Industry as a Partner for sustainable development, automotive report*. United Kingdom.
- [19] Vermeulen, I., Caneghem, J. V., Block, C., Baeyens, J., Vandecasteele, C. (2011) *Automotive shredder residue (ASR): Reviewing its production from end-of-life (ELV) and its recycling, energy or chemicals' valorisation*. Journal of Hazardous Materials, Vol. 190, pp. 8-27
- [20] Disponível em: <http://appsso.eurostat.ec.europa.eu/nui/submitViewTableAction.do> em http://epp.eurostat.ec.europa.eu/portal/page/portal/waste/key_waste_streams/end_of_life_vehicles_elvs (Acesso em 2012)
- [21] Disponível em: www.expresso.sapo.pt/automovel-veiculos-entregues-para-abate-caem-43-em-2010-e-deverao-diminuir-ainda-mais-este-ano-valorcar=f634195#ixzz2GqciCjPU (Acesso em 2012)
- [22] Harder, M. K., Forton, O. T. (2007) *A critical review of developments in the pyrolysis of automotive shredder residue*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 79, pp. 387-394.
- [23] Joung, H., Seo, K., Kim, K. (2007) *Distribution of dioxins, furans, and dioxin-like PSBs in solid products generated by pyrolysis and melting of automobile shredder residues*. Chemosphere, Vol. 68, pp.1636-1641
- [24] Reuter, M. A., van Schaik, A., Ignatenko, O., de Haan, G. J. (2006) *Fundamental limits for the recycling of end-of-life vehicles*. Minerals Engineering, Vol. 19, pp. 433-339
- [25] Roy, C., Chaala, A. (2001) *Vacuum pyrolysis of automobile shredder residues*. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 32, pp. 1-27
- [26] Galvagno, S., Fortuna, F., Cornacchia, G., Casu, S., Coppola, T., Sharma, V. K. (2001) *Pyrolysis process for treatment of automobile shredder residue (preliminary experimental results)*. Energy Conversion and Management, Vol. 42, pp. 573-586
- [27] Valorcar – Sociedade de Gestão de Veículos em Fim de Vida (2008) *Relatório de actividades*.
- [28] Caetano, M. (2011) *Elastómeros Termoplásticos*. Ciência e Tecnologia da Borracha. Disponível em http://www.ctb.com.pt/?page_id=866 (acesso em 2012)

- [29] Martins, A. F., Pereira, R. A., Mano, E. B. (2000) *Recycled car bumpers impact resistance invistigated by wide-angle X-ray diffraction*. Journal of Applied Polymer Science, Vol. 75, pp. 999-1004.
- [30] Biron, M. (2007) *Thermoplastics and thermoplastic composites* (1st ed.).Oxford, UK :Elsevier Ltd.
- [31] Paradela, F. (2007) *Estudo da pirolise de misturas de residuos plásticos e de biomassa*. Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa para a obtenção de grau de mestre em Bioenergia, FCT-UNL.
- [32] Ojolo, S. J., Bamgboye, A. I. (2005) *Thermochemical Conversion of Municipal Solid Waste to Produce Fuel and Reduce Waste*. Agricultural Engineering International CIGR Ejournal. Vol. VII. Manuscript EE 05 006.
- [33] Shen, Z., Day, M., Cooney, J. D., Lu, G., Brien, C. L., Bergougnou, M. A. (1995) *Ultra-pyrolysis of ASR*. Journal Chemical Engineering, Vol. 73, pp. 357-366.
- [34] Day, M., Cooney, J. D., Shen, Z. (1996) *Pyrolysis of automobile shredder residue: an analysis of the products of a commercial screw kiln process*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 37, pp. 49-67.
- [35] Argonne – National Laboratory (2010) *End-of-life vehicle recycling: state of the art of resource recovery from shredder residue*. EUA. (ANL/ESD/10-8).
- [36] Day, M., Shen, Z. Conney, J. D. (1999) *Pyrolysis of auto shredder residue: experiments with a laboratory screw kiln reactor*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 51, pp. 181-200
- [37] Rausa, R., Pollesel, P. (1997) *Pyrolysis of automative shredder residue (ASR) – influence of temperature on the distribution of products*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 40-41, pp. 403-408.
- [38] Zolezzi, M., Nicolella, C., Ferrara, S., Iacobucci, C., Rovatti, C. (2004) *Conventional and fast pyrolysis of automobile shredder residues (ASR)*. Waste Management, Vol. 24, pp. 691-699.
- [39] Santini, A., Passarini, F., Vassoura, I., Serrano, D., Dufour, J. (2011) *Auto shredder residue recycling: mechanical separation and pyrolysis*. Waste Management.
- [40] de Marco, I., Caballero, B. M., Cabrero, M. A., Laresgoiti, M. F., Torres, A., Chomón, M. J. (2007) *Recycling of automobile shredder residues by means of pyrolysis*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, Vol. 79, pp. 403-408.

- [41] Brás, D. (2011) *Estudo da pirólise de resíduos plásticos provenientes do abate de automóveis*. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em energia e bioenergia. Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. FCT-UNL

- [42] Costa, P. (2006) *Produção de hidrocarbonetos líquidos e gasosos por pirólise de resíduos plásticos*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química, especialidade de Engenharia da Reacção Química pela Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. FCT-UNL

- [43] Varela, F. (2012) *Hidrotratamento de óleo de bagaço de azeitona bruto na produção de biocombustíveis líquidos*. Dissertação para a obtenção do grau de Mestre em energia e bioenergia. Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. FCT-UNL

- [44] U. S. Department of Health and Human Services (1999) Toxicological Profile for Total Petroleum Hydrocarbons (TPH). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. September. United States of America.

- [45] Bawase, M. A., Reve, S. D., Shete, S V., Saraf, M. R. (2012) Carbon Number Distribution by Gas Chromatography for Identification of Outlying Diesel Sample. AdMet 2012 Paper No. CM 003.

- [46] Ciacci, L., Morselli, L., Passarini, F., Santini, A., Vassura, I. (2010) A comparison among different automotive shredder residue treatment processes. Journal Life Cycle Assessment, Vol. 15, pp. 896-906.

- [47] Vermeulen, I., Block, C., Van Caneghem, J., Dewulf, W., Sikdar, S. K. (2012) *Sustainability assessment of industrial waste treatment processes: The case of automotive shredder residue*. Resources, Conservation and Recycling, Vol. 69, pp. 17-28.

9. ANEXOS

9.1 Anexo 1: Perfis de variação de pressão e temperatura durante os ensaios experimentais

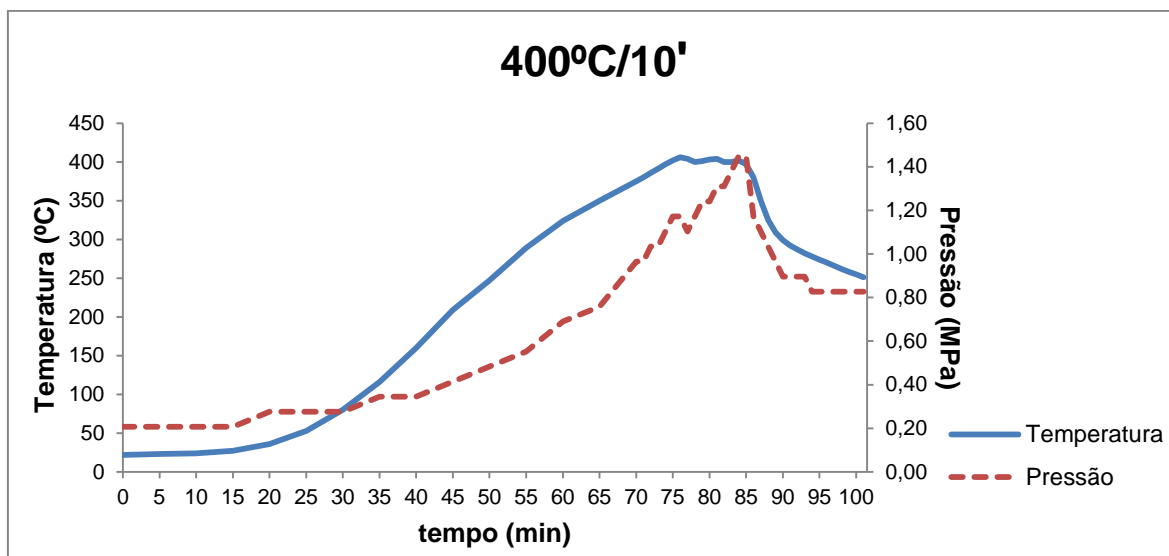


Figura 9.1: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/10'

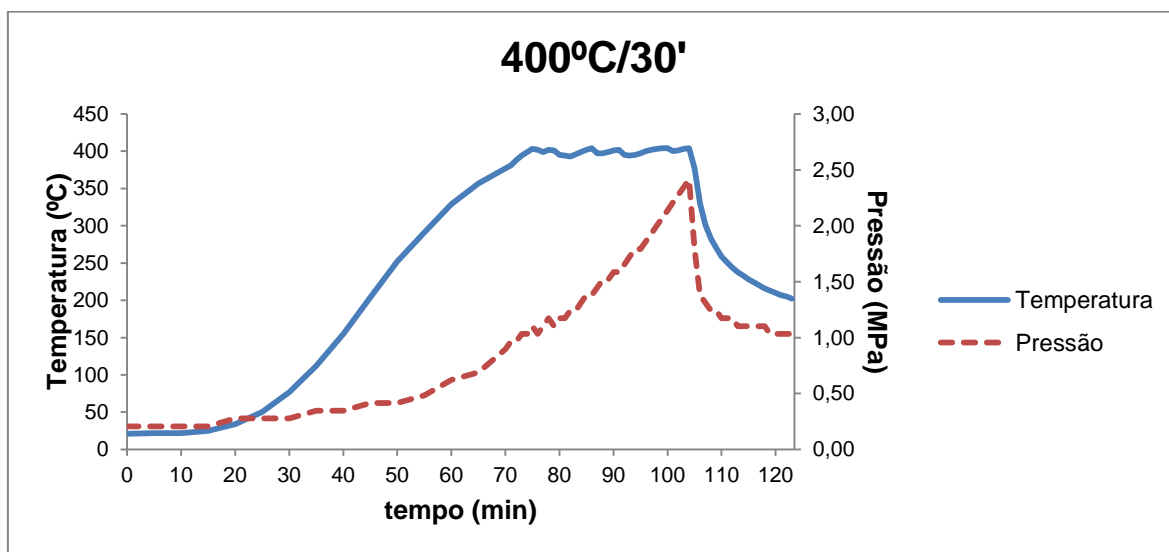


Figura 9.2: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/30'

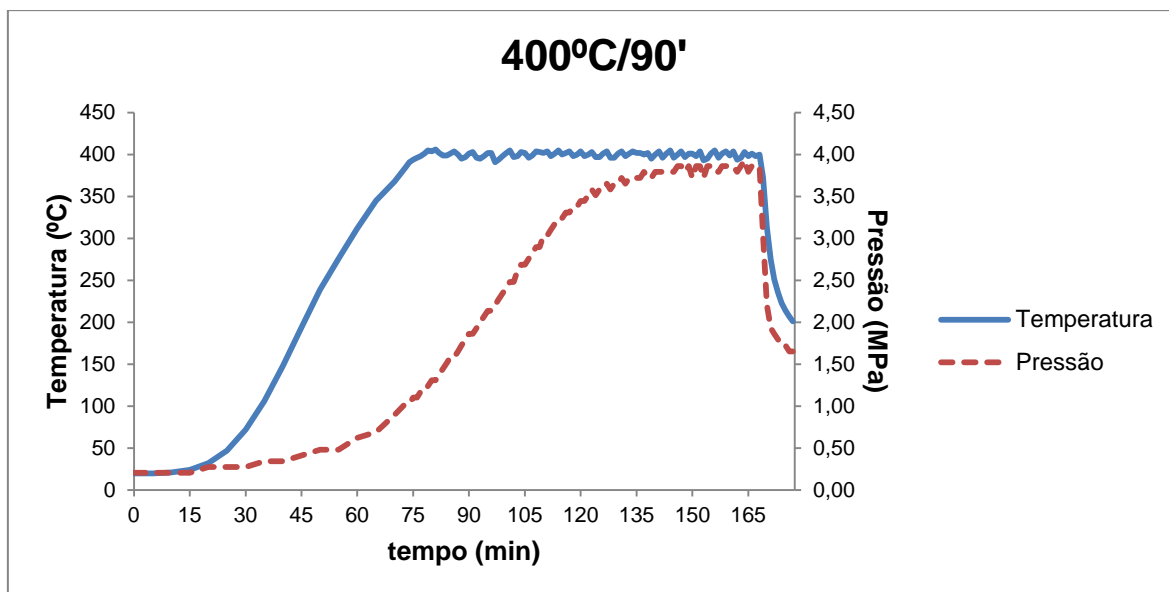


Figura 9.3: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 400°C/90'

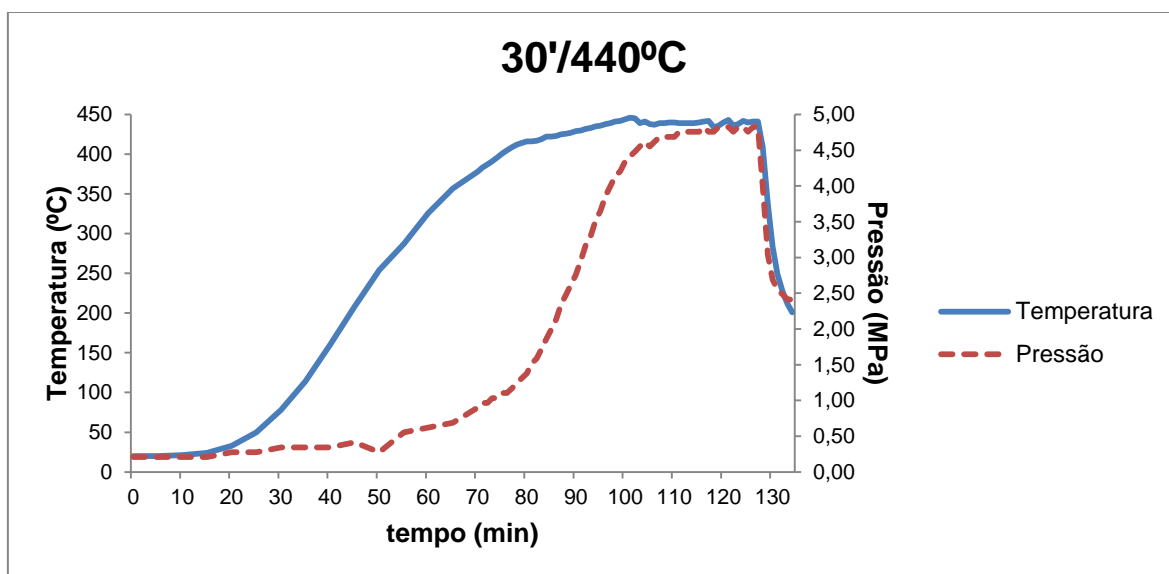


Figura 9.4: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 440°C/30'

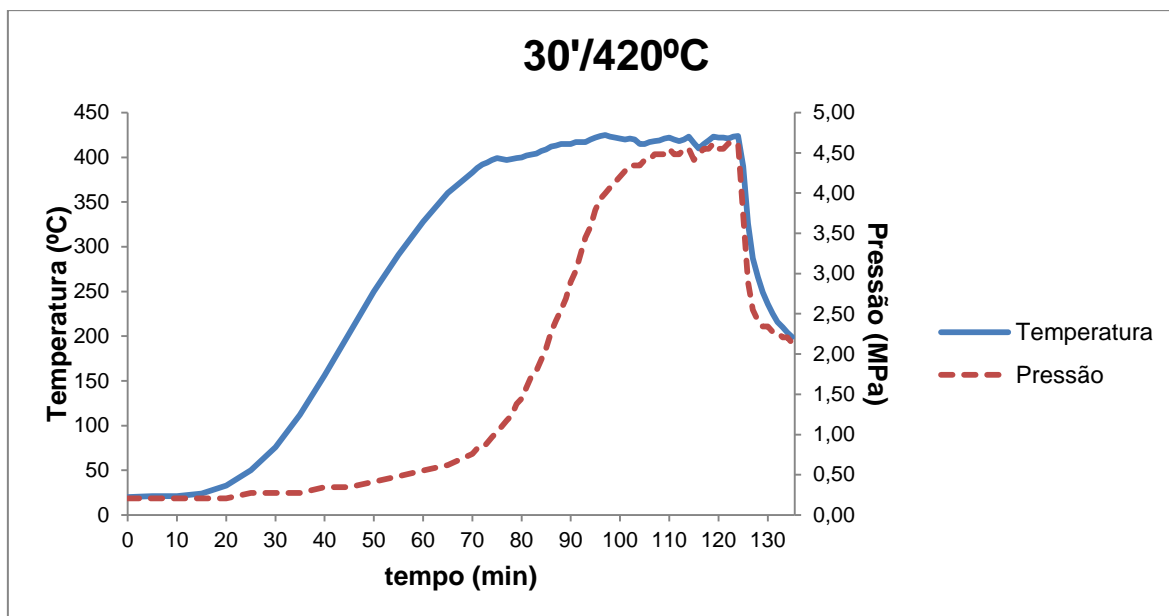


Figura 9.5: Perfil de variação de pressão e temperatura durante o ensaio 420°C/30'

9.2 Anexo 2: Exemplos de análise cromatográfica por GC-FID

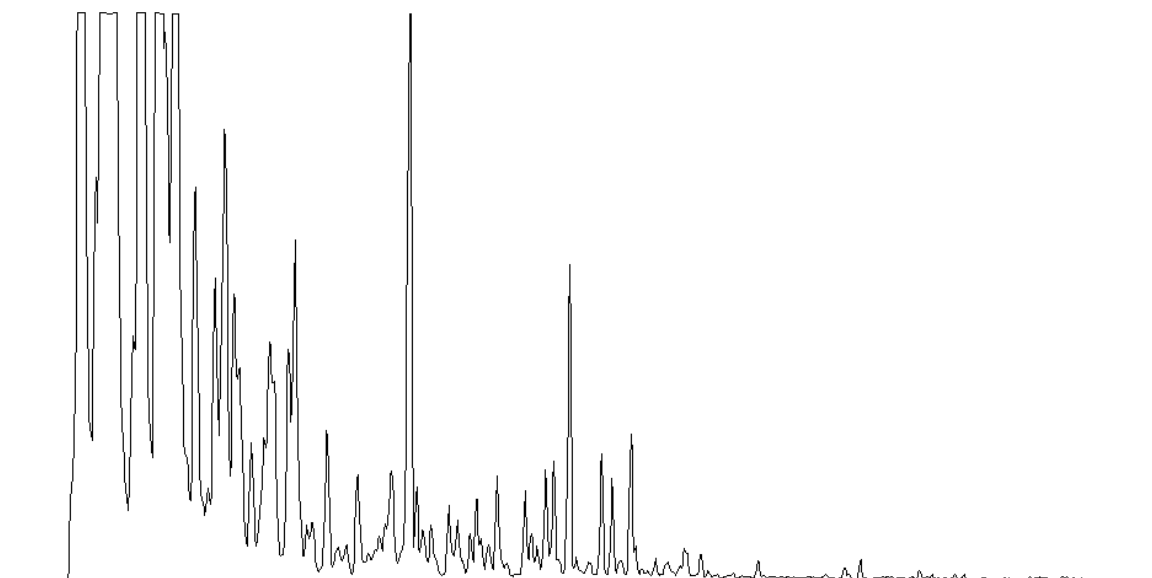


Figura 9.6: Análise cromatográfica da fracção leve (*headspace*) do ensaio 400°C/60'

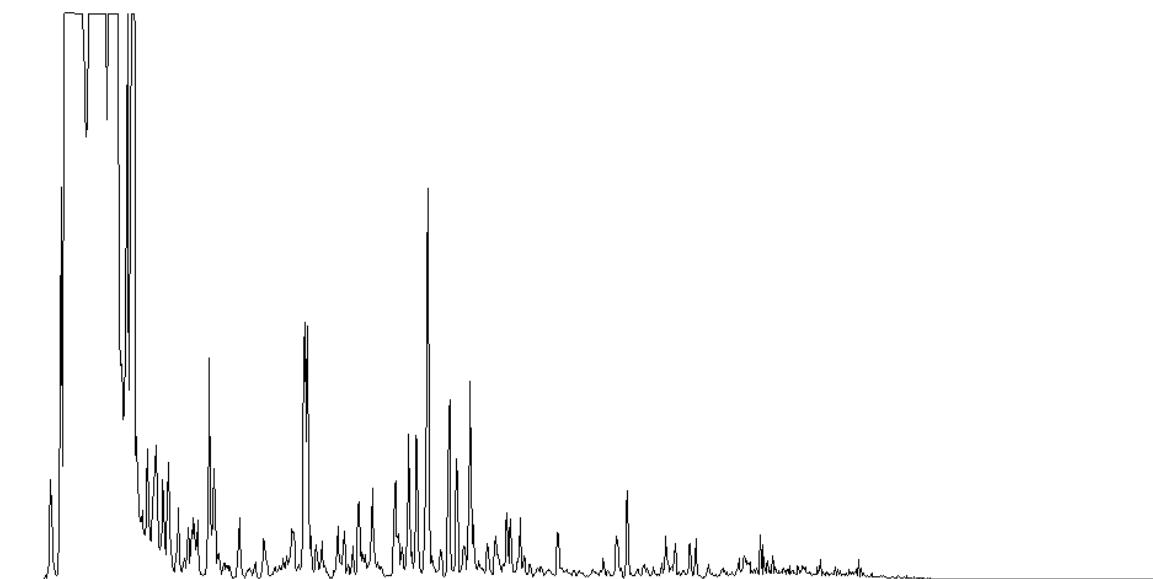


Figura 9.7: Análise cromatográfica da fracção leve do ensaio 400°/60'

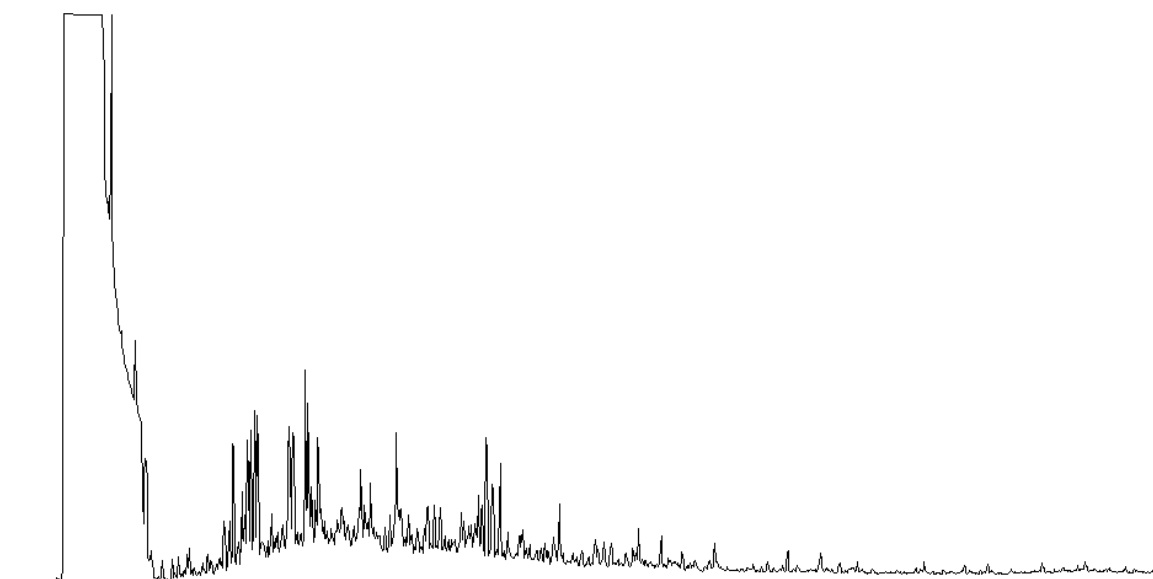


Figura 9.8: Análise cromatográfica da fracção pesada do ensaio 400°/60'